



520.43216X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: NISHIMURA, et al.

Serial No.: 10/686,480

Filed: October 16, 2003

For: FUEL CELL

SUBMISSION OF SUPPLEMENTAL DECLARATION

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 4, 2004

Sir:

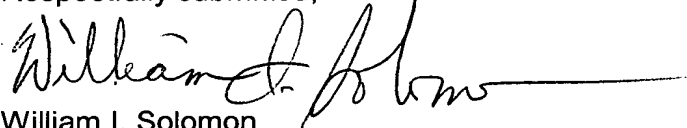
The Declaration and Power of Attorney submitted October 16, 2003, upon originally filing the above-identified application, is noted. While this Declaration claimed priority under 35 USC §119 on prior foreign Application No. 2002-303699, filed in Japan, the date of filing thereof as set forth in the aforementioned Declaration is incorrect, in setting forth a filing date of October 18, 2003. Accordingly, submitted herewith is a Supplemental Declaration for the above-identified application, setting forth a correct filing date for the prior foreign Application No. 2002-303699 (that is, setting forth a filing date thereof of October 18, 2002.)

Entry of the enclosed Supplemental Declaration, and examination of the above-identified application in due course, are respectfully requested.

51

Please charge any shortage in the fees due in connection with the filing of this paper, including extension of time fees, to the deposit account of Antonelli, Terry, Stout & Kraus Deposit Account No. 01-2135 (Case: 520.43216X00), and please credit any excess fees to such deposit account.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "William I. Solomon", followed by a long horizontal line extending to the right.

William I. Solomon
Registration No. 28,565
ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS LLP

WIS/pay
(703) 312-6600



TITLE OF THE INVENTION

FUEL CELL

BACKGROUND OF THE INVENTION

(Field of the Invention)

5 This invention relates to fuel cells, particularly to polymer electrolyte fuel cells.

(Related Art)

 A polymer electrolyte fuel cell (hereinafter called PEFC) that uses a polymer electrolyte has
10 merits of high output, long service life, little deterioration by starting and stopping, low operating temperature (approx. 70 to 80°C) and needs no precise differential pressure control, etc. Therefore, it has
15 a very wide range of applications such as power supplies for electric automobiles, distributed power supplies for industrial or business use and home use and so on.

 A unit fuel cell of the PEFC comprises

 a membrane-electrode assembly (hereinafter called
20 MEA) having a proton exchange membrane (hereinafter called PEM), which is proton-conductive sandwiched between porous electrodes coated with platinum or alloy catalyst such as platinum-ruthenium alloy and
 a unit cell separator having gas flow channels
25 which supply hydrogen gas to the anode and air

(oxygen) to the cathode, respectively.

The PEM must be wet to a certain level to let protons move. To keep the PEM wet, a humidified fuel gas is usually fed to the anode or cathode. Various mechanisms have been proposed as apparatus to humidify fuel gases (for example by patent documents 1 to 7 shown below).

A humidifying mechanism using only a water permeable membrane has a problem that hydrogen gas bubbles passing through the water permeable membrane gather in the water supply side and prevent water from passing through the membrane. To solve this problem, a method has been disclosed in patent document 4, which comprises providing a platinum catalyst layer in the water supply side of the membrane, causing the hydrogen gas passing through the membrane to react with the oxygen gas dissolved in the supplied water, and thus eliminating hydrogen bubbles.

Patent document 1: Japanese Application Patent
Laid-Open Publication No. 06-124722 (Page 3, FIG... 4)

Patent document 2: Japanese Application Patent
Laid-Open Publication No. 07-65845 (Page 2, FIG... 9)

Patent document 3: Japanese Application Patent
Laid-Open Publication No. 08-138704 (Page 3, FIG... 2)

Patent document 4: Japanese Application Patent

Laid-Open Publication No. 08-138705 (Page 2, FIG... 4)

Patent document 5: Japanese Application Patent

Laid-Open Publication No. 08-250130 (Page 4, FIG... 7)

Patent document 6: Japanese Application Patent

5 Laid-Open Publication No. 09-92308 (Page 5-6, FIG...
1)

Patent document 7: Japanese Application Patent

Laid-Open Publication No. 11-185777 (Page 3, FIG... 5)

10 However, a humidifier using a conventional water
permeable membrane has a problem that the pressure
difference between the fuel gas and the cooling water
that passes through the water permeable membrane will
make the membrane project towards the low-pressure
side during power generation. This membrane projection
15 will narrow the fuel gas flow channels and reduces the
flows of the fuel gas and the cooling water.

As a result, auxiliary devices that supply the
cooling water and the fuel gas consume more power to
supply them against the pressure loss. This reduces
20 the efficiency of the fuel cell system including the
auxiliary machines and the fuel cell.

SUMMARY OF THE INVENTION

The PEFC that is an embodiment of this invention
25 basically includes a plurality of unit cells each of

which comprises a membrane electrode assembly (MEA) and unit cell separators which sandwich the MEA. These unit cells and cooling water separators are connected in series (into a laminated unit cell structure) to generate enough electric power. The MEA comprises an anode having a catalyst and being porous, a solid polymer electrolyte having proton conductivity and a cathode having a catalyst and being porous, the members being laminated.

The PEFC of the invention is provided with a humidifier having a porous material, wherein cooling water is supplied to the membrane from part of its surface opposite to the water supplying surface of the porous member and/or from the outer periphery of said porous member. The cooling water is supplied to humidify the fuel gas from the water supplying surface towards the gas flow channels.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1a shows a cross-sectional view of a PEFC of this invention, equipped with a humidifier.

Fig. 1b is an enlarged sectional view of the encircled part with a dotted circle in Fig... 1a.

Fig. 2 shows a cross-sectional view of a humidifier of this invention and its vicinity.

Fig. 3 shows a water retaining layer holder used in this invention.

Fig. 4 shows a front view of the unit cell separator on anode side used in this invention.

5 Fig. 5 shows a cross-sectional view of a humidifier using a porous filter and its vicinity.

Fig. 6 shows a schematic diagram of a power generation system using the fuel cell assembly of an embodiment of this invention.

10

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

(Description of the Preferred Embodiments)

This invention will be described in further detail by way of embodiments

15 (Embodiment 1)

Fig. 1 shows a schematic diagram of the PEFC. The PEFC 100 comprises unit cells 101 each of which comprises MEA shown in Fig.1a and having a positive electrode 103a on one side thereof and a negative
20 electrode 103b on the other side, two gas diffusion layers 106 in contact with these electrodes (103a and 103b), and two unit cell separators 104 which sandwich the gas diffusion layers from the outside thereof, and cooling water separators 107 with one surface grooved
25 to flow cooling water which sandwich every two sets of

the above unit cells in series. This structure is called a unit cell assembly 119.

5 The gas diffusion layer is provided to assure water drainage ability, gas diffusion ability, and current collection ability.

A gasket 105 is inserted into a space between two unit cell separators 104 to prevent leakage of the fuel gas.

10 There are two kinds of fuel gases used in the PEFC: anode gas that is supplied to the positive electrodes and cathode gas that is supplied to the negative electrodes. Hydrogen gases obtained by modifying methane and gases that contain hydrogen are used as anode gases. Gases such as air that contain
15 oxygen are used as cathode gases.

Generally used as PEM 102 is a membrane of fluoropolymer whose part of fluorine atoms in the pendant alkyl chains are substituted with sulphonic groups. Any polymer can be used as long as it has a
20 function of moving hydrogen ions (protons). One of such polymer membranes is, for example, a polytetrafluoroethylene membrane prepared by substituting parts of fluorine atoms in tetrafluoroethylene as repeating units with alkyl
25 chains having 2 to 5 units of $-CF_2-$ and/or $-CF_2(CF_3)-$.

etc., the fluorine atoms in the alkyl chains being further substituted with sulfonic groups ($-\text{SO}_3\text{H}$).

The positive electrodes 103a and the negative electrodes 103b are molded from a mixture of catalyst
 5 (platinum or alloy of different kinds of elements such as platinum and ruthenium), carbon powder, and binder.

At the anode 103a, the oxidation of hydrogen (Formula 1) is going on. At the cathode 103b, the reduction of oxygen (Formula 2) is going on. The
 10 hydrogen ions (proton) produced by the oxidation of hydrogen at the anode 103a travel to the PEM 102. The PEM receives the hydrogen ions and emits electrons. The electrons flow through an external load towards the cathode and work to combine the hydrogen ions and
 15 oxygen there into water.



These reactions are accompanied by diffusion of gases and movement of hydrogen ions. These movements
 20 of substances generate resistances and cause a voltage drop of the PEFC. To suppress this voltage drop, the electrodes and the PEM must be thinner (to several hundred microns). Therefore, the MEA comprising a PEM sandwiched by electrodes is used.

25 Cooling water is supplied to the cooling-water

separator 107 from a cooling water pump 615 (Fig. 6) that is placed outside the PEFC 100. This cooling water deprives the PEFC of the generated heat, and becomes warm. This warm water can be used for home use.

5 Further the PEM contains hydrogen ions that can move in the membrane but their movement is very slow when the membrane is dry. When the PEM is wet, water carries the hydrogen ions with it and consequently, the hydrogen ions move faster. A method of humidifying
10 fuel gases is employed to humidify the PEM. The water to humidify fuel gases is called "humidifying water." The humidifying water is part of water supplied by the cooling water pump 615 (Fig. 6) through the cooling water port 111 on the end plate 109.

15 The gas for the anode 103a is supplied through the anode gas supply port 110. Usually, the humidifier 108 is provided next to the anode gas flow channels to humidify the gas. The gas for the cathode 103b is supplied through the cathode gas supply port 112.

20 A fuel cell assembly is built up by placing unit cells 101 in series, connecting current-collecting plates with output terminals (hereinafter called collectors) 113 and 114 to which an external load is connected to take out electric power to both ends of
25 the serial set of unit cells, placing an insulating

plate between each collector (113 or 114) and the end plate 109 to electrically insulate the end plates from collectors, placing unit cells 101, cooling water separators 107, the humidifier 108, and collectors 113 and 114 in parallel, and fixing them together with bolts 116, conical spring washers 117, and nuts 118.

Fig. 2 shows a magnified cross-sectional view of the humidifier 108 of Fig. 1 and its vicinity to show the detailed inside structure of the humidifier.

The humidifier 108 comprises a water permeable membrane 201 that can transfer water, a water retaining layer 203, and a holder 206 for holding the layer 203.

The water retaining layer 203 is a porous material that stores (holds) water in it and discharges water to the surrounding according to the humidity transition in the environment of the water supplying surface and its vicinity.

The cooling water that recovers heat generated in the unit cells 101 is supplied to the cooling water flow channel 204 that passes through the humidifier 108 via the cooling water port 111 of Fig. 1 by the cooling water pump 615 (Fig. 6) provided outside the PEFC 100. Part of this cooling water is diverted as humidifying water to humidify the anode gas from the

humidifying water inlet 202 into the water retaining layer 203 and retained in micro-pores of the water retaining layer 203. This embodiment carries out retaining of the humidifying water by the capillary action. When the PEFC 100 works, part of the water held in the water retaining layer 203 is taken by the anode gas that flows near the water supplying surface 207 of the water retaining layer 203 against the capillary force and humidifies the anode gas. The humidified anode gas moves into the unit cell 101 through the anode gas flow channel 205 and humidifies the PEM 102. The wet PEM 102 facilitates the movement of hydrogen ions in the PEM 102.

When the PEFC 100 stops, the anode gas flow stops and the anode gas flow near the water supplying surface 207 becomes less than that when the PEFC 100 is working. Accordingly, the humidifying water held in the water retaining layer 203 remains held in micro-pores of the water retaining layer 203 by the capillary force. This can prevent the anode gas from being humidified too much and reduce the humidity of the anode gas. In other words, only when the PEFC is working, the anode gas can be humidified.

This can also prevent the water retaining layer 203 from projecting towards the gas flow channel,

which always occurs when the cooling water is supplied from part of a surface opposite to the water supplying surface of the water retaining layer 203 and/or from the outer edge of the water retaining layer 203.

5 In Fig. 2, the surface 207 is the water supplying surface of the water retaining layer 203 and the surface 208 is the surface opposite to the water supplying surface. The portion 209 is the outer edge of the water retaining layer 203. It includes all
10 surfaces of the water retaining layer 203 except the water supplying surface 207 and the surface 208 opposite to the water supplying surface.

 There are various ways to supply water to the water retaining layer: water supply by a pump or water
15 supply from a water tank by the gravitational force. However, a preferable water supply method is making part of the water retaining layer in contact with the cooling water of the PEFC as in the humidifying water inlet 202 and causing part of the cooling water to
20 osmose into the water retaining layer by the capillary action. Particularly, this method is more preferable because the heat generated by the PEFC can be used for supply of the humidifying water.

 Materials fit for the water retaining layer can be
25 hydrophilic polymer materials that can hold enough

water, for example, hydrophilic polymer material, carbonaceous porous material, or compound thereof.

Typical hydrophilic polymer materials are of sponge-like sheets such as polypropylene non-woven cloth and polyethylene-polypropylene non-woven cloth. These materials are made hydrophilic by sulfonation. The proton substitution type sulfonation is preferable. If the sulfonation of substitution type of the other ion such as alkali metal (Li, Na, K, etc.) and alkali earth metal (Ca, etc.) is made, these hydrated metal ions are dissolved in water and carried by the anode gas to the PEM 102. The alkali metal ions react with hydrogen ions in the PEM 102 and the resulting product increases the resistance of the PEM 102. Consequently, this reduces the power generating performance of the PEM 102.

The average micro-pore diameter (R) of the porous material for the water retaining layer 203 can be expressed by

$$R = \gamma \cos \theta / \Delta P$$

wherein

ΔP is a difference between the pressure of cooling water supplied by the cooling water pump 612 (Fig. 2) or water to cool the PECF and the pressure of anode gas.

θ is a contact angle of water on the micro-pore surface.

γ is a surface tension of water.

In the above expression, for example, let's assume
5 that the porous material is hydrophilic and completely
wetable with water. In this case, the contact angle
(θ) can be approximate to zero. Judging from the
necessity to reduce the power consumption of the
cooling water pump 615 (Fig. 6), the pressure of the
10 cooling water supplied to the PEFC should preferably
be in the range of 1 to 10 KPa. When the water
pressure is 1 KPa, the average micro-pore radius is
130 microns (that is, the average micro-pore diameter
is 260 microns). When the water pressure is 10 KPa,
15 the average micro-pore radius is 13 microns (that is,
the average micro-pore diameter is 26 microns).

As the result, it is preferable that the water
retaining layer 203 is a hydrophilic porous material
that can hold water quickly and that the average
20 micro-pore diameter is in the range of 10 to 300
microns. In this case, this micro-pore size is a
maximum micro-pore diameter and preferably causes a
pressure higher than the cooling water pressure in the
capillaries. In other words, the micro-pore diameter R
25 should preferably be equal to or smaller than the

function $R(X)$ of the cooling water pressure ΔP .
Particularly, it is experimentally known that, when
the micro-pore diameter is in the range of 30 to 200
microns, the humidifier 108 can reject excessive water
5 and the almost saturated humidity can be obtained.

The thickness of the water retaining layer should
preferably be in the range of 50 to 300 microns. We
inventors experimentally found that it is possible to
reduce the quantity of supply of the humidifying water
10 by compressing the humidifying water inlet 202 so that
the thickness of the humidifying water inlet 202 may
be about $1/2$ to $3/4$ of the thickness of the water
retaining layer and that the gas can be humidified to
required degrees according to the flow rate of the
15 fuel gas.

The compression of the humidifying water inlet 202
is dependent upon the flow rate of a gas to be
humidified or the flow rate of water used for
humidification of the gas. The quantity of compression
20 is reduced to increase the flow rate of water.

This embodiment uses a hydrophilic polyethylene-
polypropylene non-woven cloth of 180 microns thick and
30 microns in average micro-pore diameter as the water
retaining layer 203. The surface of the non-woven
25 cloth is plasma-processed to have oxygen groups ($=O$,

-OH, etc.) to make it hydrophilic. With this, the water retaining layer becomes hydrophilic.

Although this embodiment employs a plasma method to make the water retaining layer hydrophilic, the
5 similar effect can be obtained by substituting part or all hydrogen atoms of polyethylene by fluorine atoms and substituting these fluorine atoms by sulfonic groups.

We can monitor the shapes of micro-pores of the
10 water retaining layer 203 by a scanning electron microscope. Generally, most micro-pores of the water retaining layer have indefinite shapes.

The micro-pore diameters of the water retaining layer 203 can be determined by taking microscopic
15 images of the surface of the water retaining layer 203 by a scanning electron microscope, calculating the area of each micro-pore by image processing of the microscopic images, obtaining a circle having the same area, and calculating its diameter. The average micro-
20 pore diameter is the average of the above micro-pore diameters. However, as the scanning electron microscope can hardly monitor surfaces of insulating materials, the other method can be employed to
25 determine the micro-pore diameters of insulating materials. In other words, the cross-sectional area of

each micro-pore of an insulating material can be estimated by filling the micro-pores with a conductive resin by pressure injection and observing the surface of the material by the scanning electron microscope.

5 The average diameter can be obtained by taking a microscopic image of the center area 308 (the hatched area in Fig. 3) of the water supplying surface 207 of the water retaining layer which is in contact with the fuel gas by a scanning electron microscope, measuring
10 the micro-pore size distribution in the microscopic image (photo), and calculating the average of the micro-pore diameters. The viewing field of the scanning electron microscope for measurement of a micro-pore size distribution is dependent upon the
15 shape of the fuel gas flow channel. It should be an area at which the fuel gas is actually humidified by the water retaining layer 203 and preferably be an area at which the fuel gas is humidified most easily. In other words, it should be an area that is greatest
20 in the gas-contact time and area. In a certain shape of the fuel gas flow channel, the area should be the center of the water supplying area 207 or its vicinity where the fuel gas is actually humidified by the water retaining layer 203.

25 Various hydrophilic polymer membranes can be used

as the water permeable membrane 201. They can be
proton type ion exchange resin membranes, hydrophilic
olefin membranes, sulfonated polystyrene membranes,
and styrene sulfonic acid membranes. For example, the
5 PEM 102 is used as a polymer membrane which is
prepared by substituting parts of fluorine atoms in
tetrafluoroethylene repeating units of
polytetrafluoroethylene polymer with alkyl chains
having 2 to 5 of $-CF_2-$ and/or $-CF_2(CF_3)-$, etc., the
10 fluorine atoms being substituted with sulfonic groups
($-SO_3H$).

As the heat resisting properties, the water
permeable membrane must have at least higher melting
and softening points than the operating temperature of
15 the PEFC. As the PEFC 100 uses water to cool the cell,
the water permeable membrane should preferably has a
melting point of $100^\circ C$ or higher.

This embodiment uses, as the water permeable
membrane 201, a polymer membrane prepared by
20 substituting parts of fluorine atoms in
polytetrafluoroethylene polymer with alkyl chains
having 2 to 5 $-CF_2-$ and/or $-CF_2(CF_3)-$, etc., the
fluorine atoms being substituted with sulfonic groups
($-SO_3H$).

25 The thickness of the water permeable membrane 201

in this embodiment affects the humidity of the fuel gas. As the thickness of the membrane in which water moves becomes smaller, the humidification rate increases. In this range, the water and the gas must
5 be separated from each other. Therefore, the thickness of the membrane must be in the range of 10 to 100 microns and preferably in the range of 20 to 50 microns. The reason for the low membrane thickness limit of 10 microns is that the thinner thickness may
10 not keep the strength of the membrane. Similarly, the reason for the high membrane thickness limit of 100 microns is that the greater thickness may increase the travel of water and reduce the humidification rate.

As the result, this embodiment employs the water
15 permeable membrane 201 of 30 microns thick.

Further, the water permeable membrane 201 should preferably be formed on the water supplying surface 207 of the water retaining layer 203 by a method such as bonding, joining, and contact. One bonding example
20 is applying a small amount of monomer that is the raw material of the water permeable membrane 201 or ion exchange resin as the adhesive to the surface of the water permeable membrane 201 and attaching the water permeable membrane to the water retaining layer 203.
25 This adhesive can be of any material as long as it

does not prevent water from moving to the water permeable membrane 201 from the water retaining layer 203. It is also possible to join the water permeable membrane 201 to the surface of the water retaining layer 203 by compressing, heating, or the other joining means.

In this embodiment, the water permeable membrane 201 is bonded to the water retaining layer 203 with a small amount of monomer of the polymer membrane as an adhesive therebetween.

The surface of the water permeable membrane 201 should be finely jagged to increase the specific surface area of the wet membrane with which the anode gas is in contact and to increase the humidification rate. This can make the whole humidifier 108 smaller and also reduce the dimensions of the whole PEFC 100. The water permeable membrane 201 can have any patterned intended surface such as pleated surface and sponge-like surface as long as it is finely jagged.

Further, it is possible to change the humidification rate of the anode gas according to the flow rate of the fuel gas by changing the micro-pore sizes of the water permeable membrane 201. In other words, when the micro-pore size of the water permeable membrane 201 becomes smaller, the humidification rate

of the anode gas decreases. Contrarily, when the micro-pore size becomes greater, the humidification rate of the anode gas increases.

5 This embodiment applied cooling water of 70°C to the water permeable membrane 201 of 0.03 micron in average micro-pore diameter and porosity of 0.7. Under this condition, the water permeable membrane 201 can humidify the anode gas to the saturated vapor pressure at 65°C. Here, the porosity is defined as the result
10 of "1 minus the quotient of division of apparent density by true density."

The water retaining layer 203 and the water permeable membrane 201 are held by water retaining layer holder 206 made of graphite. Generally, the
15 holder 206 should be as big as the separator of the fuel cell and the area of the water retaining layer 203 is limited. Therefore, if one water retaining layer is not enough for humidification, two or more water retaining layers can be used to increase the
20 humidification rate.

The PEFC 100 is generally used with the separator having fuel gas flow channels placed upright. Similarly, the humidifier 108 and the water permeable membrane 201 are also held vertically in the PEFC. As
25 the result, the humidifying water taken into the water

permeable membrane 201 goes down by gravitation and causes the lower part of the water permeable membrane 201 to swell. This may block the gas flow channels adjacent to the water permeable membrane, reduces the humidification rate, and increases a gas pressure loss. To solve these problems, it is possible to provide a water-repellent porous material (not shown in the Figures) on the anode gas channel side of the water permeable membrane 201. This can prevent blockage of anode gas flow channels and reduction of humidification rate also in the lower part of the humidifier 108. The reason for "water-repellent" is that the hydrophilic material condenses the humidifying water in its micro-pores before the humidifying water evaporates and this deteriorates the gas humidification.

Carbon paper, carbon cloth, metal mesh, porous metal material and so on are available as the porous materials.

Fig. 3 shows a right side view of the water retaining layer holder 206. The humidifying water inlet 202 is a water regulating part that prevents excessive water from entering the water retaining layer 203.

In this embodiment, the water retaining layer 203

is 180 microns thick and the humidifying water inlet 202 is 100 microns thick. The porosity of the humidifying water inlet 202 is 0.8 although the porosity of the water retaining layer 203 is 0.9.

5 The water retaining layer holder 206 is equipped with anode gas flow channels 302 and 307, cathode gas flow channels 304 and 305, cooling water flow channels 303 and 306, and bolt holes 301.

Fig. 4 shows the surface of the unit cell separator 104 for a unit cell 101 in the PEFC 100 over which the anode gas flows. (This surface is called an anode surface.) The anode gas is fed from the anode gas flow channel 302, flows through the gas distribution section 401 that is provided to
10 distribute the gas over the whole separator and then through the gas flow channels 402 partitioned by gas distribution ribs 403, and goes out from the anode gas flow channel 307. The bolt holes 301 are used to
15 tighten the cell assembly with bolts. The cooling water flow channels 303 and 306 in the top and bottom
20 centers of the cell separator 104 are used to flow cooling water. The manifolds 304 and 305 in the end are used to flow the cathode gas.

The unit cell separator 104 of FIG... 4 has its
25 rear surface over which the cathode gas flows. (This

surface is called a cathode surface.) The location of the manifolds 302 and 304 on the top and 305 and 307 on the bottom on the cathode surface are reverse to that of manifolds on the anode surface. The cathode gas is fed from the cathode gas flow channel 304, flows through the gas distribution section and the gas flow channels, and goes out from the anode gas flow channel 305. The MEA 120 and the gas distribution layer 106 are sandwiched between this cathode surface and the anode surface of the other unit cell separator as shown in Fig. 1. In this way, a unit cell 101 of Fig. 1 is constructed.

The humidifier 108 comprises a water permeable membrane 201, a water retaining layer 203, a humidifying water inlet 202, a member for connecting the humidifier to the cell assembly, and a packing. This humidifier is connected to the cell assembly of the unit cell 101 with the water permeable membrane 201 interposed.

It is possible to provide one or more humidifiers 108 on the end(s) of a cell assembly or to provide the humidifier for each unit cell or for a set of unit cells. It is preferable, as in this embodiment, to provide the humidifier 108 on the upstream end of the unit cell assembly 119 from which the anode gas is

supplied. This enables the use of a single humidifier to humidify the anode gas. Although this embodiment is not equipped with a humidifier for the anode gas as the cathode PEM 102 can humidify the gas fully with
5 water generated by power generation, it is possible to provide a cathode gas humidifying means in the cathode gas flow channel. Further, as part of the cooling water is used as humidifying water, the generated heat can be used effectively without depriving excessive
10 heat from the cell assembly.

When the humidifier is placed between two unit cells, the humidifier must be conductive to transfer electrons. Accordingly, parts that hold the water retaining layer and the water permeable membrane must
15 also be conductive. The fuel cell assembly of this embodiment is named S1.

(Embodiment 2)

The water retaining layer 203 of this embodiment uses a non-woven cloth made of hydrophilic
20 polyethylene and hydrophilic polypropylene prepared by substituting part or all of hydrogen atoms of polyethylene and polypropylene by fluorine atoms and sulphonating them. The sulfonic group must be of the proton type. The water retaining layer 203 is bonded
25 to the water permeable membrane 201 with a small

amount of monomer that is an electrolyte of the water permeable membrane 201 of Embodiment 1 therebetween as the adhesive. The other components of this embodiment such as unit cell separator 104, MEA 120, and gas
5 diffusion layer are the same as those of Embodiment 1. The PEFC of Embodiment 2 is prepared in the similar manner as Embodiment 1 as shown in Fig. 1. The fuel cell assembly of this embodiment is named S2.

(Embodiment 3)

10 Referring to Fig. 5, the humidifying water inlet 202 at which the cooling water from the cooling water flow channel 204 touches the water retaining layer is replaced by a porous carbon filter 501 that has an average micro-pore diameter of 50 microns and porosity
15 of 0.55. The cooling water is supplied to the water retaining layer through this porous carbon filter 501. This can omit the water permeable membrane 201 of Embodiment 1 as the porous carbon filter 501 can control the flow rate of part of the cooling water
20 from the cooling water flow channel to the water retaining layer 203. In other words, this embodiment can control the water content of the water retaining layer by the porous carbon filter 501 and let the water retaining layer directly humidify the gas even
25 when the water permeable membrane 201 is not provided.

We inventors tested the humidifying performance of this embodiment using porous carbon filters of average micro-pore diameters of 50, 75, 100, 150, and 200 microns and found that these porous carbon filters can
5 humidify fuel gases similarly.

The cell stack of this embodiment is prepared by using a porous carbon filter of 100 microns in average micro-pore diameter for the humidifier and the other components which are the same as those of Embodiment 1.
10 The fuel cell assembly of this embodiment is named S3.

(Comparative example)

This embodiment uses a humidifier comprising a water permeable membrane 201 only (excluding the water retaining layer 203 of Fig. 2). The water permeable
15 membrane is the same as that 201 of Embodiment 1. The humidifying water inlet 202 has ten 0.5 mm-diameter holes to supply part of the cooling water to the humidifier 108. The other configuration of this example except the humidifier 108 is the same as that
20 of Embodiment 1. The fuel cell assembly of this example is named R1.

Another example R2 is prepared having the same configuration as the Example R1 except that the water permeable membrane 201 uses a polytetrafluoroethylene
25 membrane of 0.05 micrometer in average micro-pore

diameter.

(Embodiment 4)

We inventors tested the fuel cell assemblies S1, S2, and S3 of Embodiments 1, 2, and 3 and the fuel
5 cell assembly R1 of Comparative example R1 under conditions of:

supplying a mixture of 70%-by volume of hydrogen gas and 30%-by volume of carbon dioxide gas to the anode through the humidifier 108 to humidify thereof,
10 supplying air as the cathode gas to the unit cells 101 directly without humidifying thereof, and keeping the unit cell temperature at 70°C and the inlet temperature of the cooling water at 60°C to initially supply hot water of 60°C to the humidifier
15 108, assuming that the outside air temperature is 25°C.

The conditions also contain that 70% of hydrogen and 40% of oxygen are used for power generation, that respective currents are fixed, and that the gases are supplied at normal pressures.

20 First, we supplied dry gases (having a dew point of -20°C) required to generate electricity of 0.5 mA/cm² to the cell assemblies without a load and measured the humidification rates of gases that passed the cell assemblies by a mirror-type dew-point
25 hygrometer. The anode gases humidified by the

humidifiers of the cell assemblies S1, S2, and S3 without a load could have a dew point of 60 to 65°C, which is approximately equal to the cell temperature during power generation. Contrarily, the cell assembly
5 R1 of Comparative Example 1 could assure the dew point of 60 to 65°C but increased the pressure loss of the anode gas from 50 to 190 mmH₂O. It is known that this pressure loss is caused by a blockage of the anode gas flow channel due to the swelling of the membrane. The
10 cell assembly R2 of Comparative Example 2 clears this pressure loss problem but the dew point of the humidified anode gas is very low (25°C), which means insufficient humidification rate.

(Embodiment 5)

15 In succession to Embodiment 4, we carried out a continuous power generation test on each of cell assemblies S₁, S₂, and S₃ of Embodiments 1, 2, and 3 under the power generation test conditions of Embodiment 5. The current density in this running test
20 is 0.5 mA/cm².

The voltage drops of the cell assemblies S₁, S₂, and S₃ were very small in continuous power generation. The mean voltage drops of cell assemblies S₁, S₂, and S₃ are respectively 9, 12, and 13 mV (in that order)
25 after power generation of 1000 hours.

On the contrary, the cell assembly R₁ of Comparative Example 1 increased the pressure loss of the anode gas from 50 to 190 mmH₂O and the mean voltage drop to 120 mV after power generation of 1000 hours.

5 Further, the mean voltage drop of the cell assembly R₂ of Comparative Example 2 was very great (450 mV) after power generation of 1000 hours as the gas humidification was insufficient.

(Embodiment 6)

10 We kept the cell assemblies S₁, S₂, and S₃ in a temperature-controlled room whose temperature could be kept at -5°C and 25°C and carried out a continuous power generation test on them. The test conditions were: continuous power generation at a room
15 temperature of 25°C for 14 hours, current density of 0.2 mA/cm², hydrogen use ratio of 70%, and oxygen use ratio of 40%. After this test cycle is completed, we cooled the test room including the cell assemblies from 25°C to -10°C in 2 hours with each cell assembly
20 filled with the anode gas and the cathode gas and without any gas flow. In this case, each cell assembly has no loaded and stops power generation. After the room temperature reaches -5°C, we kept the test room at -5°C for 6 hours, increased the room temperature again
25 to 25°C in 2 hours, and started the second test cycle.

We repeated this test cycle (comprising the steps of power generation, cooling, leaving still, and warming) once a day for 30 days.

After this temperature cycle test was completed,
5 we carried out a power generation test on the cell assemblies under the conditions of Embodiment 5. As the result of this temperature cycle test, we know that the cell assemblies of Embodiments 1, 2, and 3 have their performances reduced little and the voltage
10 drops are only 20 to 30 mV after the temperature cycle test. Contrarily, the cell assemblies of Comparative Examples 1 and 2 have great voltage drops (250 to 310 mV). When disassembling the tested cell assemblies, we detected some breaks on the membrane of the humidifier.
15 We assumed that these membrane breaks were caused by freezing of excessive water in the humidifier. Additionally, we detected no break in humidifier membranes of cell assemblies S1, S2, and S3 after disassembling.

20 (Embodiment 7)

When the water retaining layer 203 having a mean micro-pore diameter in Embodiment 1 is hydrophilic, the water retaining layer can solely humidify the anode gas even without the water permeable membrane
25 201. In other words, it is possible to humidify the

anode gas by causing the water retaining layer 203 to hold part of water supplied to the cell or water that is supplied directly from the outside and causing the wet water retaining layer 203 to directly touch the anode gas.

This has the following merits: simplified humidifying mechanism without the water permeable membrane 201, Increase of humidification rate due to provision of no water permeable membrane 201, and arbitrary shape and disposition off the water retaining layer 203. Preferred materials available to the water retaining layer 203 can be hydrophilic porous materials prepared by making polytetrafluoroethylene, polystyrene or copolymer of styrene and butadiene hydrophilic. The humidification rate can be controlled by changing the contact area between the water retaining layer 203 and the anode gas.

The cell assembly S7 of Embodiment 7 is prepared in the same configuration as that of Embodiment 1 except that the water permeable membrane 201 is not provided. We tested this cell assembly S7 under conditions of supplying a mixture of 70%-by volume of hydrogen gas and 30%-by volume of carbon dioxide gas to the anode through the humidifier of this invention

to humidify thereof, supplying air as the cathode gas to the unit cells 101 directly without humidifying thereof, and keeping the unit cell temperature at 70°C and the inlet temperature of the cooling water at 60°C to initially supply hot water of 60°C to the humidifier 108 of Fig. 1, assuming that the outside air temperature is 25°C.

The conditions also contain that 70% of hydrogen and 40% of oxygen are used for power generation, that respective currents are fixed, and that the gases are supplied at normal pressures.

First, we supplied dry gases (having a dew point of -20°C) required to generate electricity of 0.5 mA/cm² to the cell assemblies without a load and measured the humidification rates of gases that passed the cell assemblies by a mirror-type dew-point hygrometer. The anode gases humidified by the humidifiers of the cell assemblies S₁, S₂, and S₃ without a load could have a dew point of 65 to 67°C, which is approximately equal to the cell temperature during power generation. When compared by the cell assembly S₁ of Embodiment 1, the cell assembly S₇ can humidify the anode gas directly by the water retaining layer as the water permeable membrane is not provided and consequently increase the humidification rate of

the anode gas. In other words, the water retaining layer of the cell assembly S₇ can be smaller when the humidification rate is fixed. Consequently, this is effective in making the fuel cell assembly compact.

5 (Embodiment 8)

When the humidifier employs the water permeable membrane 201, the anode gas leaks towards the water while diffusing in the water permeable membrane 201 and prevents the humidifying water from transferring into the water permeable membrane. To solve this problem, a method is provided to eliminate the anode gas that diffuses in the water permeable membrane 201.

This method utilizes a fact that the micro-pore diameter of the porous material of the water retaining layer 203 is much greater than that of the water permeable membrane 201. In other words, as it is very easy to disperse metal catalyst or metal oxide catalyst in micro-pores of the water retaining layer 203, a catalyst having a function of oxidizing hydrogen three-dimensionally is dispersed in the water retaining layer 203. This structure has the merits below. For example, the water permeable membrane 201 becomes wet and dry repeatedly by the anode gas as the PEFC starts and stops. So, when provided on the surface of the water permeable membrane 201, the

catalyst layer will break or separate from the water permeable membrane by shrinking and swelling of the water permeable membrane 201 and gradually loses the function of oxidizing hydrogen. Contrarily, when the cell assembly uses the water retaining layer 203 having catalyst dispersed in it, the catalyst will be rarely deteriorated because the water retaining layer 203 itself is not in direct contact with the gas and rarely affected by the water content as the PEFC starts and stops. Further, the catalyst can be easily dispersed in the porous material that constitutes the water retaining layer 203 at a low cost as the porous material has a great micro-pore diameter. Furthermore, the catalyst dispersed in the water retaining layer can oxidize hydrogen dissolved in water more quickly and efficiently than the catalyst layer attached to the surface of the water permeable membrane 201.

Fine platinum particles, carbon particles on which platinum particles are dispersed, and titanium oxide are available as the catalyst. Any catalyst is available as long as it has a function to oxidize hydrogen. There are various methods of dispersing these catalyst in the water retaining layer 203: a method of directly impregnate the water retaining layer 203 with catalyst particles and a method of

depositing metal particles in the water retaining layer by a sol-gel reaction such as the alcoxide method or by adding a reducing agent such as formaldehyde, hydrazine, or hydrogen peroxide.

5 Referring to Fig. 2, we prepared a catalyst-dispersed water retaining layer by dipping the water retaining layer in a catalyst-suspended alcohol liquid which suspends platinum-plated graphite particles (mean grain size of 0.1 micrometer) in alcohol such as
10 ethanol, vacuum-dried thereof, and secured it by the water retaining layer holder. We prepared a fuel cell assembly S₈ using this water retaining layer and the water permeable membrane in the manner similar to Embodiment 1.

15 We tested the humidification of the anode gas of the cell assembly S₈ under the conditions similar to those of Embodiment 1 and found that the humidified gas had a dew point of 65 to 67°C. Therefore it is apparent that the water retaining layer of this
20 embodiment has no influence on humidification of the anode gas. Further, the water retaining layer of this embodiment can facilitate provision of a mechanism to oxidize hydrogen that passes through the water permeable membrane and remove it as water by a simple
25 method. After the power generation test, we measured

the quantity of hydrogen left in the cell assembly by substituting hydrogen gas in the cell assembly by nitrogen gas using the anode gas port 110 and the cathode gas port 112 of the cell assembly (Fig. 1),

5. closing one of the cooling water ports, sucking the gas from the other cooling water port, and measuring the quantity of hydrogen gas in the sucked gas by a gas chromatography or the like. We found that there was no remaining hydrogen gas in the sucked gas. This

10 means that the water retaining layer of this embodiment can completely oxidize hydrogen that passes through the water permeable membrane.

(Embodiment 9)

FIG... 6 shows a schematic diagram of a power

15 generation system having a PEFC of this invention.

The natural gas (containing hydrogen) 601 to be supplied to the anode is obtained by reforming the natural gas (sent from the pump 608) with steam by the reformer 603 and contains hydrogen gas of 30 to 80% by

20 volume. The reformer 603 contains a catalyst having a function that selectively oxidizes a small amount of carbon monoxide (CO) to prevent a voltage drop of the fuel cell assembly 612. If the raw gas (natural gas) contains any harmful impurity (such as sulfur and the

25 like) that deteriorates the function of the catalyst

in the reformer 603, an impurity remover 613 must be provided in the upstream side of the reformer 603. The hydrogen gas that is left unreacted in the anode gas is returned to the reformed through the anode gas exhaust pipe 614.

Air 602 as a cathode gas is supplied to the fuel cell assembly 612 by the pump 609. The reacted cathode gas is exhausted from the fuel cell assembly 612 through the cathode gas exhaust pipe 616.

Distilled water 606 as the humidifying water is supplied to the fuel cell assembly 612 by the pump. This embodiment uses an identical pipe to supply the humidifying water and the cooling water. In the cell assembly 605 comprising separators, membranes, and electrodes, the humidifying water is sent to the humidifying section 604 (equivalent to 108 of FIG... 1) and the cooling water is sent to the cooling water separator 107 of Fig. 2. The cooling water deprives the cell assembly of the reaction heat, becomes hot, and transfers the heat to the water in the hot water tank 607 by the heat exchange 611. The circulation pump 610 circulates water forcibly.

Besides the water supplying method of this embodiment, it is possible to supply the humidifying water by another pump to supply it independently of

the cooling water.

The fuel cell assembly of this system generates a direct current power. It is also possible to provide an inverter circuit to turn direct current to
5 alternate current for home use. Further, this fuel cell assembly can be used for the other applications, for example, as a power supply for electric automobiles. In this application, the reformer 603 can be substituted by a hydrogen container, a hydrogen
10 storing apparatus, or the like. The hot water tank 607 can be omitted and the heat exchange 611 for exchanging heat with the water in the hot water tank 607 can be replaced by an air-cooler for simple and easy heat exchange.

15 The fuel cell assembly of this invention can humidify the fuel gas, keeping a low pressure loss of the fuel gas.

WHAT IS CLAIMED IS

1. A fuel cell assembly including at least one unit fuel cell comprising a separator having flow channels for oxidizing gas, a cathode to which the oxidizing gas is fed, a membrane electrolyte of proton conductivity, an anode to which fuel gas is fed, and a separator having flow channels for the fuel gas, the above members being arranged in order, wherein said fuel cell assembly further comprises a humidifier having a porous member to humidify at least the oxidizing gas to be fed to said anode; the porous member of said humidifier is so disposed as to face at least the flow channels for said oxidizing gas so that water is supplied to said flow channels from part of the surface of the porous member opposite to the water supplying face and/or from the outer periphery of said porous member.

2. The fuel cell assembly of claim 1, wherein said porous member is made of a hydrophilic polymer material, a carbonaceous porous material, or a composite material thereof.

3. The fuel cell assembly of claim 1, wherein the thickness of a humidifying water inlet of said humidifier is $1/2$ to $3/4$ of the thickness of said porous material.

4. The fuel cell assembly of claim 1, wherein a water permeable membrane having a function to transmit water is formed on said porous material.

5 5. The fuel cell assembly of claim 4, wherein said water permeable membrane is 0.01 to 0.1 micrometer on a mean micro-pore diameter and 10 to 100 micrometers thick.

6. The fuel cell assembly of claim 4, wherein said water permeable membrane has a porosity of 50 to 90%.

10 7. The fuel cell assembly of claim 4, wherein said water permeable membrane is one or more membranes that are treated to be hydrophilic and are selected from the group of polytetrafluoroethylene, polystyrene, and copolymers of styrene and butadiene.

15 8. The fuel cell assembly of claim 1, wherein said humidifier has a carbonaceous porous filter.

9. The fuel cell assembly of claim 1, wherein said porous member has a hydrogen-oxidizing catalyst dispersed therein.

20 10. The fuel cell assembly of claim 1, wherein said humidifier is provided for each or a group of said unit fuel cells.

11. A power generation system comprising an apparatus which produces or stores a hydrogen
25 containing gas and a fuel cell assembly connected to

said apparatus with a piping through which said fuel gas flows, wherein said fuel cell assembly of claim 1 generates electricity using said fuel gas from said apparatus.

5 12. A fuel cell assembly including at least one unit fuel cell comprising a cathode, an anode, and an membrane electrolyte placed therebetween, wherein said humidifier which humidifies the oxidizing gas is equipped with a water-retaining layer.

10 13. The fuel cell assembly of claim 12, wherein said water-retaining layer has a hydrophilic porous member.

15 14. The fuel cell assembly of claim 12, wherein said water-retaining layer is 10 to 300 micrometers on a mean micro-pore diameter.

 15. The fuel cell assembly of claim 12, wherein said water-retaining layer is a polypropylene non-woven cloth or a polyethylene-polypropylene non-woven cloth that is made hydrophilic.

20 16. The fuel cell assembly of claim 12, wherein said water-retaining layer has a porous member which is provided opposite to said unit fuel cell and has a water supplying surface; and water is supplied from part of a surface opposite to the water supplying
25 surface of the porous member and/or from the outer

edge of said porous member.

17. A fuel cell assembly including at least one unit fuel cell comprising a cathode, an anode, and a membrane electrolyte placed therebetween, wherein said
5 fuel cell assembly further comprises a humidifier to humidify a fuel gas which is fed to said anode and said cathode; said humidifier has a water-retaining layer which is provided to the flow channels of said fuel gas and has one surface to supply water to said
10 flow channels; and water is supplied from part of a surface opposite to the water supplying surface and/or from the outer edge of said water-retaining member.

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The fuel cell assembly disclosed includes at least one unit fuel cell comprising a separator having flow channels for oxidizing gas, a cathode to which the
5 oxidizing gas is fed, a membrane electrolyte of proton conductivity, an anode to which fuel gas is fed, and a separator having flow channels for the fuel gas, the above members being arranged in order. The fuel cell assembly further comprises a humidifier having a
10 porous member to humidify at least the oxidizing gas to be fed to the anode. The porous member of the humidifier is so disposed as to face at least the flow channels for the oxidizing gas so that water is supplied to the flow channels from part of the surface
15 of the porous member opposite to the water supplying face and/or from the outer periphery of the porous member.

FIG. 1a

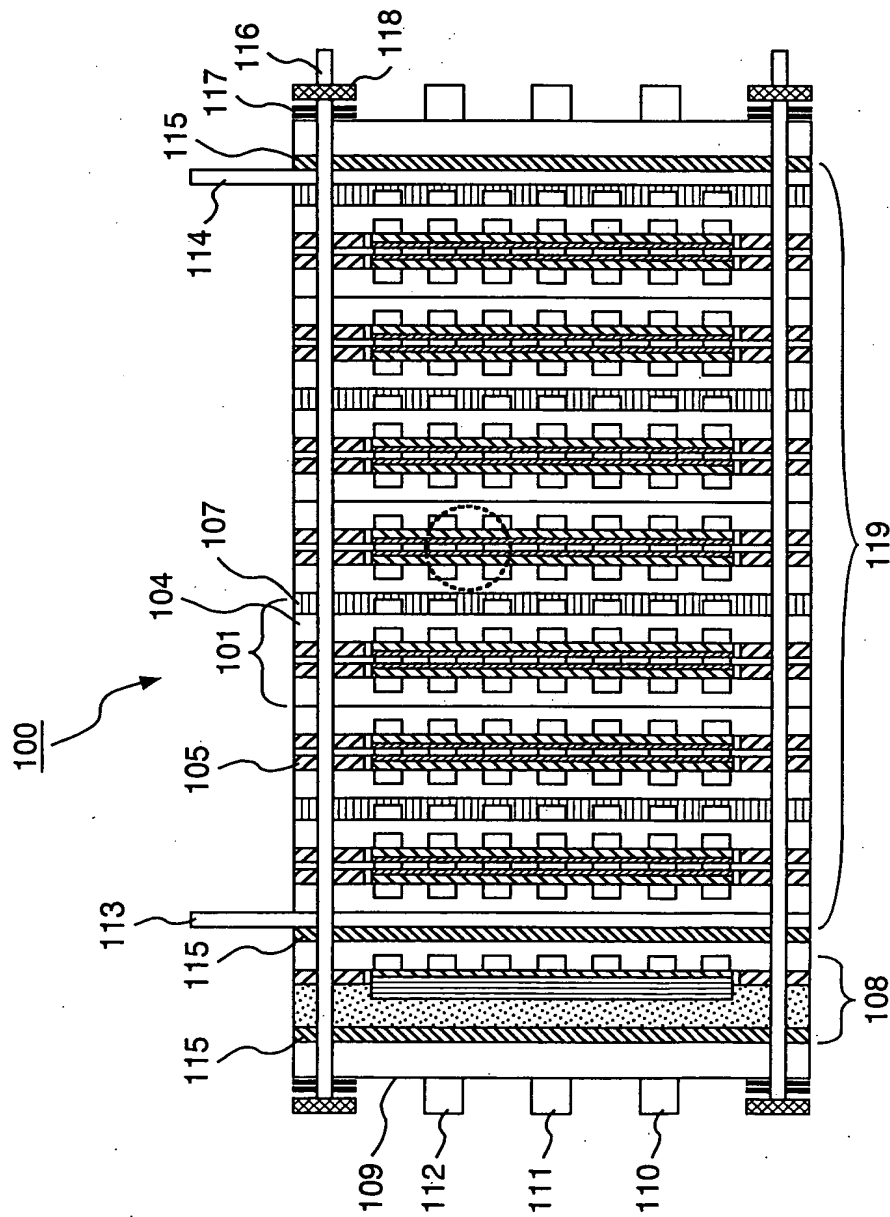


FIG. 1b

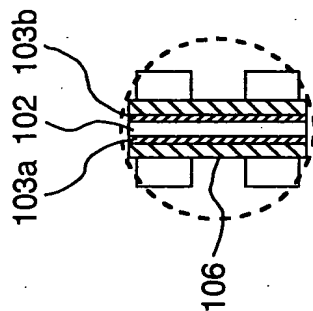


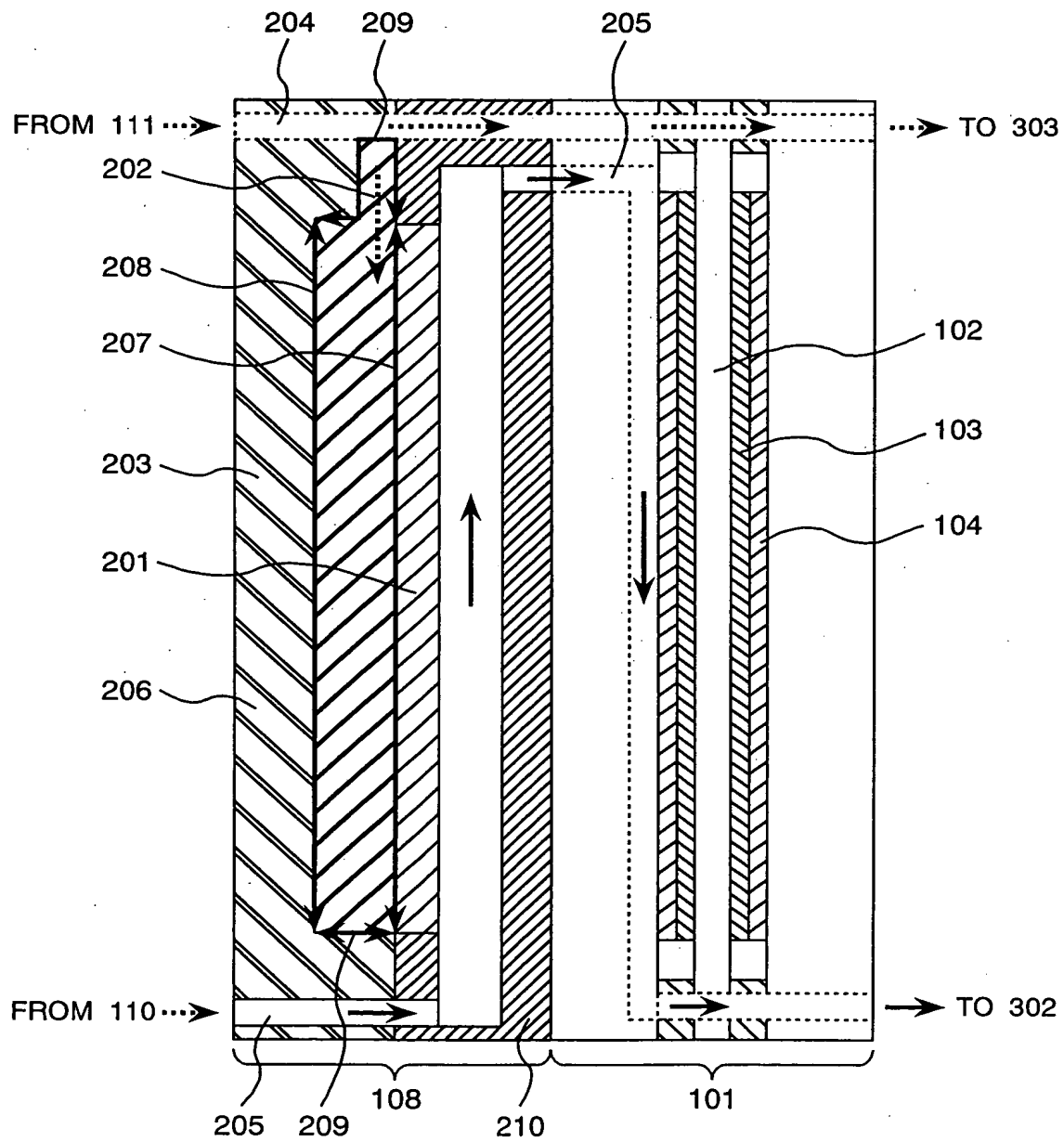
FIG. 2

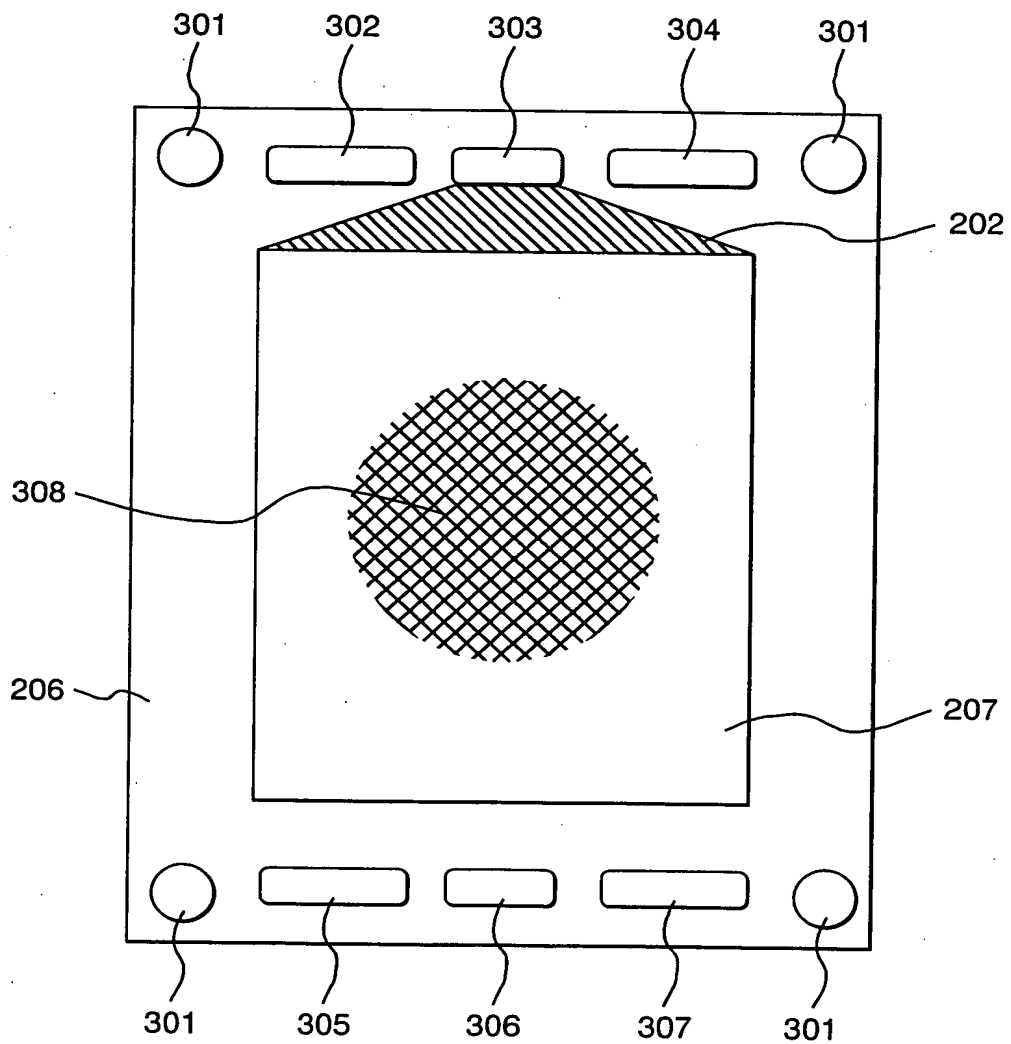
FIG. 3

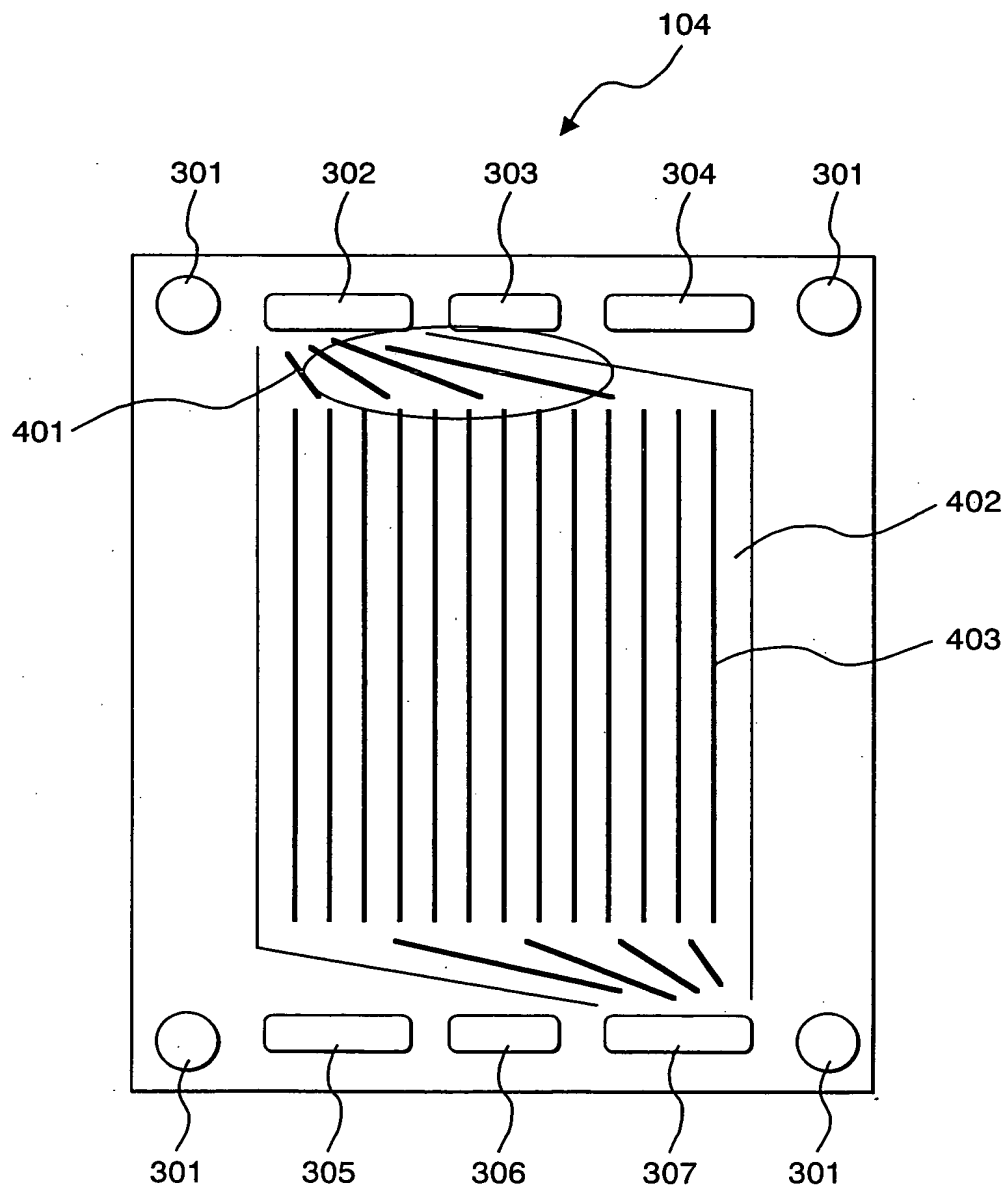
FIG. 4

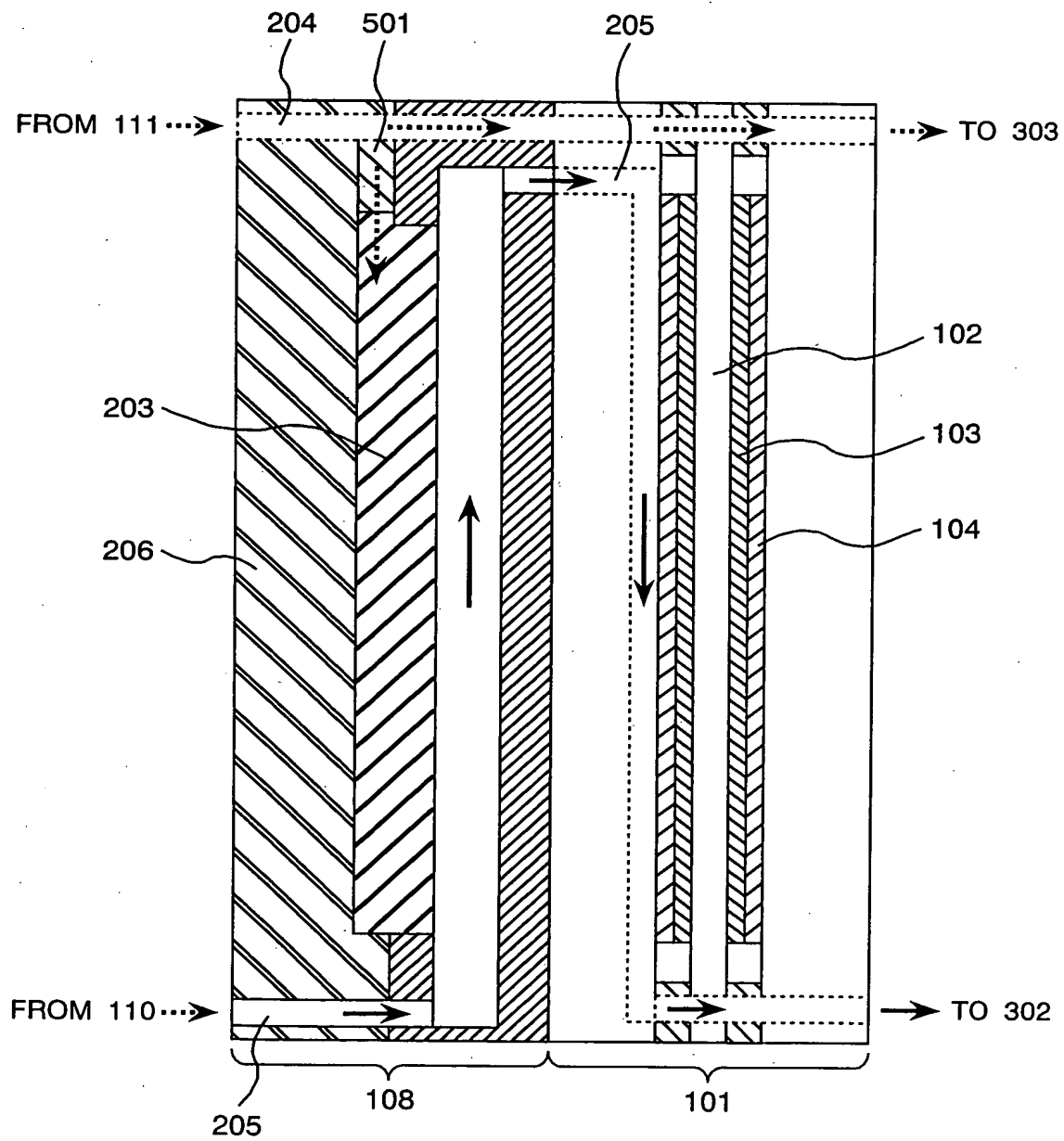
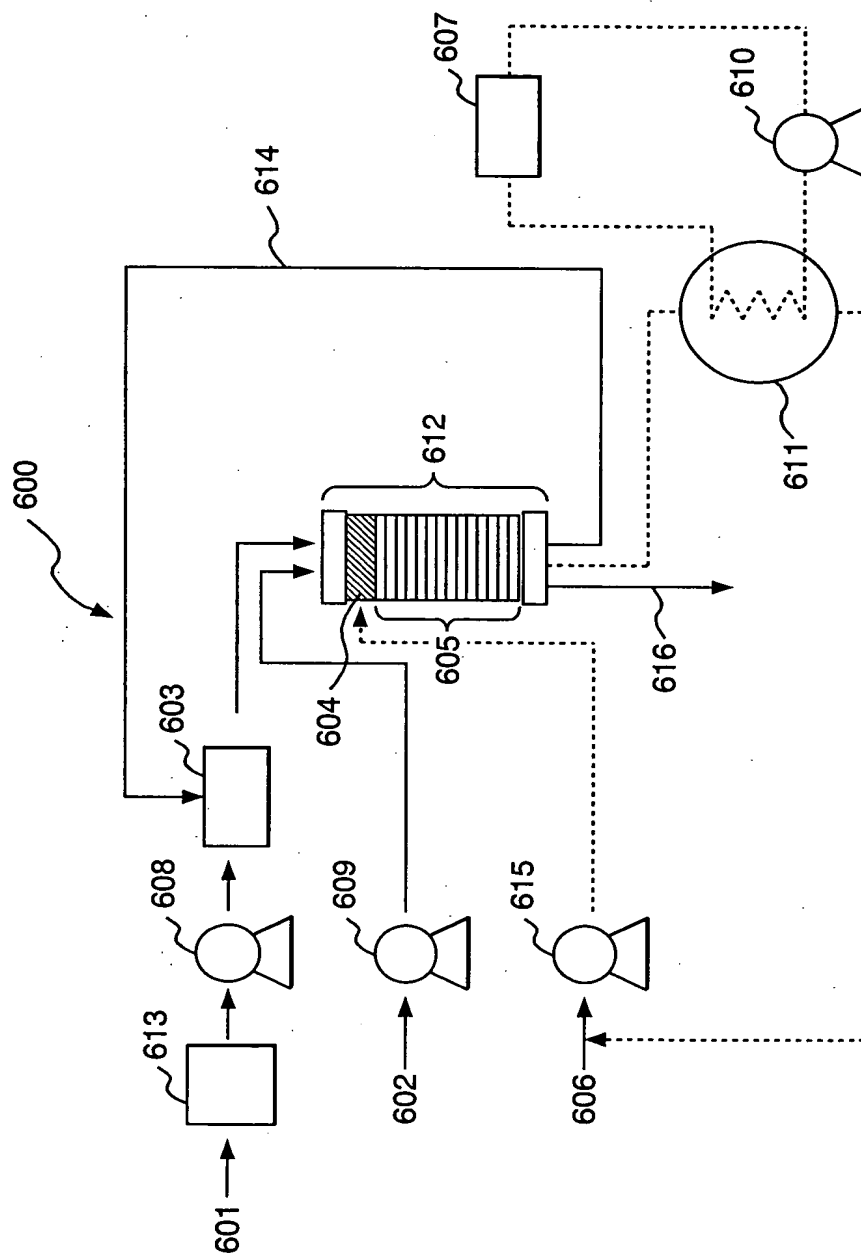
FIG. 5

FIG. 6





520.43216X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: NISHIMURA, et al.

Serial No.: 10/686,480

Filed: October 16, 2003

For: FUEL CELL

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 4, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR §1.55, the Applicants
hereby claim the right of priority based on:

Japanese priority document No. 2002-303699, filed October 18, 2002, in Japan.

The certified copy of said Japanese application is attached hereto.

Respectfully submitted,

William I. Solomon
Registration No. 28,565
ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS LLP

WIS/pay
(703) 312-6600

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

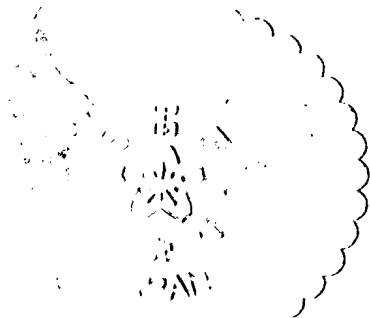
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月18日
Date of Application:

出願番号 特願2002-303699
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-303699]

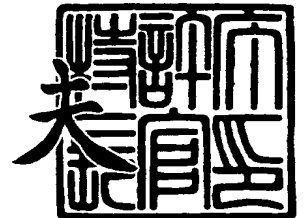
出願人 株式会社日立製作所
Applicant(s):



2003年10月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3081748

【書類名】 特許願

【整理番号】 1102005191

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/04

【発明の名称】 燃料電池

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 西村 勝憲

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 今橋 甚一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 山賀 賢史

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 小町谷 昌宏

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 森島 慎

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100075096

【弁理士】

【氏名又は名称】 作田 康夫

【電話番号】 03-3212-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013088

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質膜を介して陰極と陽極とを設けた単セルを有する燃料電池であって、前記陽極と前記陰極との少なくとも一方に供給する燃料ガスを加湿する加湿装置が形成され、前記加湿装置は前記燃料ガスの流路に対向して設けられ、前記流路に水を供給する水供給面をもつ多孔質体を有し、前記水供給面の反対側の面の一部及び／又は前記多孔質体の外縁から水を導入することを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】

前記多孔質体は親水性の高分子材料、炭素系多孔質材料、又はこれらの複合材料であることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 3】

前記加湿装置の加湿水導入口の厚さを前記多孔質体の厚さと比較して $1/2 \sim 3/4$ にしたことを特徴とする請求項 1 の燃料電池。

【請求項 4】

請求項 1 記載の燃料電池であって、前記多孔質体に水を透過する機能を有する水透過膜を形成したことを特徴とする燃料電池。

【請求項 5】

前記水透過膜は、平均細孔径が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲にあり、厚さが $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 4 記載の燃料電池。

【請求項 6】

前記水透過膜は細孔による空隙率が $50 \sim 90\%$ の範囲にあることを特徴とする請求項 4 記載の燃料電池。

【請求項 7】

前記水透過膜は親水化处理したポリ 4 フッ化エチレン、ポリスチレンあるいはスチレンとブタジエンの共重合体を親水化处理した膜より選択された一種類の膜及びこれらの複合膜を有することを特徴とする請求項 4 記載の燃料電池。

【請求項 8】

請求項 1 記載の燃料電池であって、前記加湿装置が多孔質炭素フィルタを有することを特徴とする燃料電池。

【請求項 9】

前記多孔質体の内部に水素を酸化する機能を有する触媒が分散することを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 10】

前記加湿装置を前記単セル毎、又は複数単セル毎に設置したことを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 11】

水素を含むガスを製造する機器あるいは水素を含むガスを貯蔵する機器と、前記機器に、前記燃料ガスを流通させる配管を介して連結された燃料電池とを有する発電システムにおいて、前記燃料電池は請求項 1 記載の燃料電池であって、前記機器より供給された前記燃料ガスを利用して発電することを特徴とする発電システム。

【請求項 12】

電解質膜を介して陰極と陽極とを設けた単セルを有する燃料電池であって、燃料ガスを加湿する加湿装置が保水層を有することを特徴とする燃料電池。

【請求項 13】

前記保水層は親水性の多孔質体を有することを特徴とする請求項 12 記載の燃料電池。

【請求項 14】

前記保水層の平均細孔径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 12 記載の燃料電池。

【請求項 15】

前記保水層はポリプロピレン製不織布、ポリエチレンとポリプロピレンとからなる不織布を親水化処理したものを有することを特徴とする請求項 12 記載の燃料電池。

【請求項 16】

前記保水層は多孔質体を有し、前記多孔質体は前記単セルに対向して設けられ

ており、水供給面を持ち、前記水供給面の反対側の面の一部及び／又は前記多孔質体の外縁から水を導入することを特徴とする請求項 1 2 記載の燃料電池。

【請求項 1 7】

電解質膜を介して陰極と陽極とを設けた単セルを有する燃料電池であって、前記陽極と前記陰極との少なくとも一方に供給する燃料ガスを加湿する加湿装置が形成され、前記加湿装置は前記燃料ガスの流路に対向して設けられ、前記流路に水を供給する水供給面をもつ保水層を有し、前記保水層は水供給面を持ち、前記水供給面の反対側の面の一部及び／又は前記保水層の外縁から水を導入することを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は燃料電池に係り、特に、固体高分子型燃料電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

固体高分子型燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell以下、P E F Cと称する)は、出力が高い、寿命が長い、起動・停止による劣化が少ない、運転温度が低い(約70～80℃)、精密な差圧制御が不要等の長所を有しているため、電気自動車用電源、業務用及び家庭用の分散電源等の幅広い用途が期待されている。

【0 0 0 3】

P E F Cの単セルは、水素イオン伝導性を有する固体高分子電解質膜(Proton Exchange Membrane、以下P E Mと称する)の両側に白金または白金とルテニウム等の合金触媒を担持した多孔質の電極を設けた膜－電極接合体(Membrane Electrode Assembly、以下M E Aと称する)と、陽極に水素を、陰極に空気(酸素)を供給するガス流路を備えた単セル用セパレータとを有する。

【0 0 0 4】

このとき、P E Mは、ある程度湿潤した状態でないと水素イオンを移動させる機能を発現できず、P E Mを湿潤させるために、陽極あるいは陰極に加湿された

燃料ガスを流通させることが多い。燃料ガスを加湿する加湿装置として、種々の構成が提案されている（例えば特許文献 1 ～ 7 参照）。

【 0 0 0 5 】

また、水透過膜のみを用いた方式によると、水透過膜中を水素ガスが透過し、供給水側に水素の気泡が蓄積し、水の透過を妨害する問題があった。この問題を解決するため、膜の水側に白金触媒層を設け、供給水中に溶存している酸素と膜を透過した水素を反応させ気泡を除去する方法が開示されている（特許文献 4 参照）。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】

特開平 6 - 1 2 4 7 2 2 号公報（p 3，図 4）

【特許文献 2】

特開平 7 - 6 5 8 4 5 号公報（p 2，図 9）

【特許文献 3】

特開平 8 - 1 3 8 7 0 4 号公報（p 3，図 2）

【特許文献 4】

特開平 8 - 1 3 8 7 0 5 号公報（p 2，図 4）

【特許文献 5】

特開平 8 - 2 5 0 1 3 0 号公報（p 4，図 7）

【特許文献 6】

特開平 9 - 9 2 3 0 8 号公報（p 5 ～ 6，図 1）

【特許文献 7】

特開平 1 1 - 1 8 5 7 7 7 号公報（p 3，図 5）

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の水透過膜を用いた加湿装置では、発電時に水透過膜を介した冷却水圧と燃料ガス圧との圧力差により、圧力の低い側へ水透過膜が張り出してしまいう問題がある。この水透過膜の張り出しは、冷却水あるいは燃料ガスの流路を狭ましくし、燃料ガスや冷却水の流れを阻害する。

【0008】

その結果、冷却水や燃料ガスを供給する補機は余分な圧力損失に対抗するため電力を過大に消費し、補機と燃料電池とを含めた燃料電池システムの効率が低減していた。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の一つの実施形態としてのPEFCは、MEAと、MEAを挟持するように配置された単セル用セパレータとを単セルの基本構成とし、十分な電力を得るために単セルと冷却水用セパレータとを複数個直列に接続した構成（単セル積層体）を有する。

【0010】

PEFCは、加湿装置に多孔質体を有し、この多孔質体の水供給面の反対側の面の一部及び／又は水供給面の外縁から多孔質体に冷却水が導入され、この冷却水を燃料ガスを加湿する加湿水として水供給面からガス流路側に供給することを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、実施例により、本発明の内容を説明する。

【0012】

（実施例1）

図1は、PEFCの構成図である。PEFC100は、PEM102の一方の面に陽極103aを、もう一方の面に陰極103bを設けたMEA120（拡大図中の102と103a、103b等からなる膜）と、両電極（103aと103b）にそれぞれ隣接する2枚のガス拡散層106と、これらを挟持する2枚の単セル用セパレータ104とからなる単セル101を直列に並べ、2つ毎に片面に冷却水が流れる溝の付いた冷却水用セパレータ107を設けた構造を有する。この構造を単セル積層体119と呼ぶ。

【0013】

ガス拡散層106は、水の排水性、ガスの拡散性、集電性を確保するためのも

のである。

【0014】

また、2枚の単セル用セパレータ104の間には燃料ガスの漏洩を防ぐためガスケット105を挿入する。

【0015】

燃料ガスは、陽極に供給される陽極ガスと、陰極に供給される陰極ガスとをいう。陽極ガスは、水素を含むガス、メタンなどを改質して得られる水素ガス等がある。陰極ガスは、空気など酸素を含むガスが主に用いられる。

【0016】

PEM102は、フッ素系高分子のフッ素の一部をスルホン酸に置換したものをを用いるのが一般的であり、水素イオンを移動させる機能を有する高分子膜であれば、適用可能である。例えば、4フッ化エチレンを基本単位とする高分子鎖に含まれるフッ素原子を2～5個程度のアルキル鎖(—CF₂CF₂—, —CF₂CF₂(CF₃)—など)を介して、アルキル鎖の末端にスルホン酸基(—SO₃H)を有する高分子膜がある。

【0017】

陽極103aと陰極103bは、白金、あるいは白金とルテニウム等の異種元素との合金を有する触媒と、炭素粉末とを、バインダーで成型する。

【0018】

陽極103aでは水素の酸化反応(式1)、陰極103bでは酸素の還元反応(式2)が進行する。水素の酸化反応にて陽極103aで生じた水素イオンは、PEM102に受け渡され、同時に生じた電子は外部負荷を経由し、陰極103bにて酸素と結合し、水を生成する。

【0019】



この反応の際には、ガスの拡散、水素イオンの移動を伴う。これらの物質移動抵抗によるPEFCの電圧降下を抑制するため、電極とPEMとを薄くする(数百μm程度)必要がある。そこで、PEMとその両面に電極を設けたMEAを用

いる。

【0020】

P E F C 100の外部に設置した冷却水用ポンプ615（図6）から冷却水用セパレータ107に冷却水を供給する。尚、この冷却水によりP E F C 100で発生した熱は回収される。熱を回収した冷却水は、温水になり、それを家庭用の温水として利用することも可能である。

【0021】

また、P E Mは、膜中に移動可能な水素イオンを含むが、乾燥状態でのイオン伝導速度は遅い。P E Mを湿潤させると、水が水素イオンと随伴して移動することにより、水素イオンの移動速度が促進される。そこで、P E Mを湿潤するために燃料ガスを加湿するという方法が取られる。燃料ガスを加湿する水を加湿水と呼ぶ。この加湿水には、外部の冷却水用ポンプ615（図6）より、端板109の冷却水配管用コネクタ111から供給される冷却水の一部を用いている。

【0022】

陽極103aに供給する陽極ガスは陽極ガス配管用コネクタ110から供給する。通常、加湿装置108は陽極ガスを加湿するため陽極ガスの流路に隣接して設けられる。また、陰極103bに供給する陰極ガスは、陰極ガス配管用コネクタ112から供給する。

【0023】

単セル101を直列に並べ、その両端に外部負荷を接続し、電力を取り出すための出力端子付集電板（以下、集電板と称する）113, 114を設ける。集電板113, 114と端板109との間に絶縁板115を挿入させ、電氣的絶縁を図る。単セル101, 冷却水用セパレータ107, 加湿装置108, 集電板113, 114などは、それぞれ平行に並べ、ボルト116, 皿ばね117, ナット118からなる締め付け部品により固定する。

【0024】

図2は、図1の加湿装置108の周辺を拡大し、加湿装置の断面構造を明らかにする構成図である。

【0025】

加湿装置 108 は、水を透過する機能を持つ水透過膜 201、保水層 203 と保水層 203 を固定する保水層ホルダ 206 を有している。

【0026】

保水層とは、自らの内部に水を蓄え（保持し）、水供給面近傍の環境変化に応じて環境中に蓄えた水を供給する機能を有する多孔質体をいう。

【0027】

単セル 101 で発生する熱を回収する冷却水は、PEFC 100 の外部に設置した冷却水用ポンプ 615（図 6）により、図 1 の冷却水配管用コネクタ 111 を通って、加湿装置 108 を貫通する冷却水流路 204 に導入される。導入された冷却水の一部は陽極ガスを加湿する加湿水として加湿水導入口 202 から保水層 203 へ導入され、保水層 203 が持つ細孔の中に保持される。本実施例における加湿水の保持は毛管現象によって実現されている。加湿水の一部は PEFC 100 の作動時に、陽極ガスが保水層 203 の水供給面 207 近傍を流れることにより、保水層 203 に保持された水は毛管力を破って陽極ガスに供給され、陽極ガスを加湿する。加湿された陽極ガスは、陽極ガス流路 205 を通じて、単セル 101 へ移動し、PEM 102 を湿潤させ、PEM 102 中の水素イオンの移動を容易にする。

【0028】

また、PEFC 100 の停止時には、陽極ガスの流れは停止し、水供給面 207 の近傍に陽極ガスの流れは起動時に比べ少なくなる。従って、保水層 203 に保持された加湿水は毛管力により細孔内に保持され、陽極ガスを加湿水により過剰に加湿することなく、陽極ガスの加湿量を低減することができる。これにより、PEFC の作動時にのみ陽極ガスを加湿することができる。

【0029】

さらに、冷却水を保水層 203 の水供給面の反対側の面の一部及び／又は保水層の外縁から供給することにより、保水層 203 がガス流路側に張り出すこともない。

【0030】

ここで、保水層の水供給面とは、207 を示し、水供給面の反対側の面とは

208を指す。また、保水層の外縁とは209に示す部分をいい、水供給面207と水供給面の反対側の面208以外の保水層の面をいう。

【0031】

保水層への水の導入方法として、ポンプによる給水方法、貯水槽から重力を利用する給水方法などを採ることができる。しかし、加湿水導入口202のように保水層の一部をPEFCの冷却水と接触させ、毛管現象を用いて保水層に冷却水の一部をしみ込ませる方が、PEFCから発生した熱を加湿水の供給に利用することができるため、より望ましい。

【0032】

保水層203に用いる材料は、親水性のものが良く、水を十分に保持できる材料が良い。例えば、親水性の高分子材料、炭素系多孔質材料、及びこれらの複合体を使用することができる。

【0033】

親水性の高分子材料には、ポリプロピレン製不織布、ポリエチレンとポリプロピレンとからなる不織布等、スポンジ状のシートがあげられる。親水処理としては、スルホン化処理があげられる。スルホン化処理した場合は、プロトン型であることが望ましい。他のイオンに置換されたもの、例えばアルカリ金属(Li, Na, Kなど)、アルカリ土類金属(Caなど)のイオン置換型であると、これらが、溶出することにより、水和したイオンが陽極ガスとともに、PEM102に到達し、その結果、アルカリ金属イオン等とPEM102中の水素イオンとが交換することにより、PEM102の抵抗の増加が起こり、発電性能が劣化する現象が起こるためである。

【0034】

保水層203に用いる多孔質材料の細孔径(R)は、下式より、冷却水用ポンプ615(図6)から供給される冷却水の圧力、あるいは電池を冷却するための水の圧力と陽極ガスの圧力との差(ΔP)、細孔における水の接触角(θ)、水の表面張力(γ)から、計算することができる。

【0035】

$$R = \gamma \cos \theta / \Delta P$$

上式において、例えば、この多孔質材料が完全に水によって濡れる親水性の材料と仮定すると、接触角 θ はゼロと近似できる。また、電池に供給される冷却水は、冷却水用ポンプ 615 (図 6) の消費電力を低減させる必要性を考慮し、水圧は $1 \sim 10 \text{ kPa}$ の範囲にあることが望ましく、水圧が 1 kPa の場合の細孔半径は $130 \mu\text{m}$ (すなわち、細孔直径は $260 \mu\text{m}$)、水圧が 10 kPa のときの細孔半径は $13 \mu\text{m}$ (細孔直径は $26 \mu\text{m}$) と見積もられる。

【0036】

その結果、保水層 203 は、水をすばやく保持できる親水性の多孔質材料であって、平均細孔直径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。ただし、この細孔径の値は最大細孔径であって、望ましくは冷却水の水圧よりも高い圧力が毛細管内部に発生することが良い。すなわち、細孔径 R を冷却水圧力 ΔP の関数 $R(X)$ として、 $R \leq R(X)$ が望ましい。特に、 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲にあると、余分な水が加湿装置 108 に入りにくく、かつ加湿量も飽和の加湿量に近い値が得られることが実験によりわかっている。

【0037】

保水層 203 の厚さは、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。ただし、加湿水導入口 202 の厚さは保水層の厚さの $1/2 \sim 3/4$ 程度に圧縮すると、加湿水の補給量をしぼることができ、燃料ガスの流量に応じて要求される適切な湿度にガスを加湿できる効果があることを見出した。

【0038】

なお、加湿水導入口 202 の圧縮は、加湿されるガスの流量、すなわち加湿に消費される水量に依存し、水量を多くするためには、圧縮量を小さくする。

【0039】

本実施例では、保水層 203 は、厚さ $180 \mu\text{m}$ 、細孔直径 $30 \mu\text{m}$ 、親水性のポリエチレンとポリプロピレンとからなる不織布を用いる。親水性の処理は、表面にプラズマ処理によって酸素基 ($=\text{O}$, $-\text{OH}$ 等) を導入したものである。これにより、保水層は親水性をもつ。

【0040】

本実施例において、親水化処理はプラズマ法によるが、ポリプロピレンあるい

は、ポリエチレンの水素の一部または全部をフッ素化し、それをスルホン化したものであっても、同様な効果が得られる。

【0041】

なお、保水層 203 の細孔形状は、走査型電子顕微鏡により観察することができ、その形状は一般に不定形であることが多い。

【0042】

そこで、保水層 203 の細孔径は、一例として、走査型電子顕微鏡より得られた保水層 203 の表面写真を画像処理等により、細孔部分の面積を積分し、同面積の円に置き換え、その細孔直径に換算した値とする。平均細孔直径はこれらの平均値とする。ただし、走査型電子顕微鏡による表面観察は、絶縁材料に適用困難である場合があるため、絶縁材料については、別の手法を採る場合もある。すなわち、加圧注入により細孔内部に導電性樹脂を充填した後、その導電性樹脂を走査型電子顕微鏡で観察することにより、細孔の断面積を見積もることができる。

【0043】

また、細孔径の平均値の取り方としては、燃料ガスと接触する保水層の水供給面 207 の中央部近傍 308 (図 3 のハッチ部分) について走査型電子顕微鏡写真を撮影し、写真面内の細孔径分布を計測することによって、細孔径の平均値を求める。なお、細孔直径分布を計測する際に撮影すべき電子顕微鏡の視野は、燃料ガスの流路形状に依存し、実際に燃料ガスが保水層 203 より加湿される部分であることが必要であり、望ましくは最も加湿されやすい部分が良い。換言すると燃料ガスと接触する時間、面積が大きくなる部分が良く、燃料ガスの流路形状によっては、水供給面 207 の中央部近傍であって、実際に燃料ガスが保水層 203 により加湿される部分である必要がある。

【0044】

水透過膜 201 には、親水性の高分子膜が適用でき、水素イオン型のイオン交換樹脂膜、親水処理をしたオレフィン系膜、スルホン化処理したポリスチレン膜、スチレンスルホン酸膜が利用可能である。例えば、PEM102 に用いられているように、4 フッ化エチレンを基本単位とする高分子鎖に含まれるフッ素原子

を 2～5 個程度のアシル鎖 ($-\text{CF}-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)-$ など) を介して、アシル鎖の末端にスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) を有する高分子膜がある。

【0045】

水透過膜の耐熱性は、少なくとも P E F C の作動温度よりも高い融点、軟化温度を有することが必要である。P E F C 100 の場合、冷却に水を用いているので、100℃以上の融点を持つ膜が望ましい。

【0046】

本実施例では、水透過膜 201 は、ポリ 4 フッ化エチレンの一部に、5 個のアシル鎖 ($-\text{CF}_2\text{CF}_2-$) を結合させ、末端にスルホン基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) を有する高分子膜を使用した。

【0047】

本実施例の水透過膜 201 では、その膜厚は、膜中の移動距離を短くすることにより、加湿量を大きくできる範囲であって、水とガスとを分離できることが必要である。このため、膜の厚さは 10～100 μm の範囲にあることが必要であり、望ましくは 20～50 μm である。膜の厚さの下限値を 10 μm とした理由は、それより小さくすると膜の強度が不足するためであり、上限値を 100 μm とした理由は、それより大きくすると水の移動距離の増大による加湿量不足が生じるためである。

【0048】

そこで、本実施例の水透過膜 201 の膜厚は厚さ 30 μm とした。

【0049】

また、水透過膜 201 は、保水層 203 の水供給面 207 に形成させることが望ましい。形成させる方法として、接着、接合、接触があげられる。接着方法の一例としては、水透過膜 201 の表面に水透過膜 201 の原料となるモノマーを少量添加し、保水層 203 と接着、あるいは、イオン交換樹脂によって接着させる方法がある。この接着剤は、保水層 203 から水透過膜 201 への水の移動を妨害しない機能を有すればよく、材料は限定されない。別の方法として、圧縮、加熱等の手段により接合させることも可能である。

【0050】

本実施例では、水透過膜 201 は保水層 203 と水透過膜との間に高分子膜のモノマーを少量添加し、保水層 203 と接着させた。

【0051】

水透過膜 201 の表面には、微細な凹凸を設けることにより、湿潤した膜と陽極ガスとの接触面積が増大し、加湿量を増加させることができる。その結果、加湿装置 108 全体を小さく設けることができ、PEFC 100 全体のサイズを縮小することができる。水透過膜 201 の表面形状としては、ひだ状、細孔状等の種々の形状が選択可能であり、微細な凸凹であれば特に形状の選択に制限はない。

【0052】

また、水透過膜 201 には、その細孔径を変化させることにより陽極ガスの加湿量を燃料ガスの流量に応じて変化させることもできる。すなわち、水透過膜 201 の細孔径を小さくすると、加湿量は小さくなり、逆に細孔径を大きくすると、加湿量は大きくなる。

【0053】

本実施例では、水透過膜 201 の平均細孔径を $0.03\ \mu\text{m}$ 、空隙率 0.7、冷却水温度を 70°C とした場合、陽極ガスの加湿量を 65°C の飽和蒸気圧になるまで加湿することができた。尚、空隙率は、1 からみかけ密度を真密度で除した値を差し引いた値と定義する。

【0054】

保水層 203 及び水透過膜 201 は、黒鉛製の保水層ホルダ 206 で固定した。保水層ホルダ 206 の寸法は、通常、燃料電池のセパレータのサイズにすることが一般的であるため、保水層 203 の面積にも制限がある。このため、1 個の保水層のみでは加湿量が不足する場合、2 以上の保水層を使用することにより、加湿量を増加させることが可能である。

【0055】

PEFC 100 は、一般に、燃料ガスの流路を有するセパレータを垂直方向に立てた状態で使用することが多い。これに伴い、加湿装置 108 や水透過膜 201

も垂直方向に立てた状態で、電池の内部に組み込まれる。その結果、水透過膜 201 に吸収される加湿水が重力の影響によって水透過膜 201 の下方に移動し、水透過膜 201 の下方が膨れてしまい、水透過膜 201 に隣接するガス流路が閉塞され、加湿が不十分となったり、ガスを流通させるために圧力損失が生じる等の問題がある。この問題を解決するために、水透過膜 201 の陽極ガス流路側に、撥水性の多孔質材料を設けることも可能である（図示せず）。これによると、加湿装置 108 の下方においても、陽極ガス流路の閉塞、および加湿量の減少の問題を回避できる。撥水性としたのは、親水性の場合、加湿水が蒸発する前に多孔質材料の細孔内で液化してしまいガスの加湿を妨げることがあるからである。

【0056】

多孔質材料として、カーボンペーパー、カーボクロス、金属メッシュ、金属多孔質材料等が利用できる。

【0057】

図 3 は、図 2 の保水層ホルダ 206 を右から見た図である。加湿水導入口 202 は保水層 203 に過剰の水が進入しにくくするために設けた給水量の調整部分である。

【0058】

本実施例では、保水層 203 の厚さは $180\mu\text{m}$ 、加湿水導入口 202 の厚さは $100\mu\text{m}$ とする。空隙率は保水層 203 が 0.9 に対し、加湿水導入口 202 は 0.8 とする。

【0059】

保水層ホルダ 206 には、陽極ガス流路 302, 307, 陰極ガス流路 304, 305, 冷却水流路 303, 306, ボルト貫通孔 301 が設けてある。

【0060】

図 4 は、PEFC 100 に使用した単セル 101 の単セル用セパレータ 104 の陽極ガスが流れる面（以下、陽極面と称す）を示すものである。陽極ガスは陽極ガス流路 302 より導入され、セパレータ面全体にガスを分配するためのガス拡散部 401 を通り、ガス分配用リブ 403 で仕切られたガス流路 402 を流れ

た後、陽極ガス流路 307 より排出される。ボルト貫通孔 301 は積層体をボルトで締め付けるための孔である。中央にある冷却水流路 303, 306 は冷却水を流通させるための孔である。端部にあるマニホールド 304, 305 は、陰極ガスを流通させるためのものがある。

【0061】

図 4 に示す単セル用セパレータ 104 は、その裏面が陰極ガスが流れる面（以下、陰極面と称す）となる。陰極面の流路は図 4 のマニホールド 302 と 304, 305 と 307 が逆になった形をしており、陰極ガスは、陰極ガス流路 304 から陰極面の陰極ガス拡散部を経由して、ガス流路に接続され、陰極ガス流路 305 に排出される構造とした。この陰極面と、別の単セル用セパレータの陽極面の間に、図 1 に示す配置にて、MEA 120, ガス拡散層 106 を挟持させることにより、図 1 の単セル 101 を構成する。

【0062】

加湿装置 108 は、水透過膜 201, 保水層 203, 加湿水導入口 202, セル積層部に加湿装置を接続する部材 210, パッキンを有し、水透過膜 201 を介して、単セル 101 のセル積層部に結合させる。

【0063】

加湿装置 108 は、セル積層体の末端に 1 つ又は複数設置してもよいし、各単セル毎、複数単セル毎にも設置可能である。望ましくは、本実施例のように単セル積層体 119 の陽極ガスが供給される上流側の末端に加湿装置 108 を設けることで 1 個の加湿装置にて陽極ガスを加湿できる。他方、陰極側の PEM 102 は、発電により生じた生成水により十分に湿潤させることができるため、本実施例においては陰極ガス用の加湿装置を設置していないが、加湿が不十分な場合には陰極ガスの流路に陰極ガスを加湿するために加湿装置を設けることも可能である。また加湿水として、本実施例のように冷却水の一部を用いることにより、電池から発生した熱を加湿のために過剰に奪うことなく、有効に利用することが可能となる。

【0064】

また、加湿装置を単セルと単セルの間に設置する場合には、加湿装置に電子を

導通させる必要があるため、保水層や水透過膜を固定する部品も導電性部品であることが望ましい。

【0065】

本実施例の電池をS1とする。

【0066】

(実施例2)

保水層203の材料として、親水性のポリエチレンとポリプロピレンとからなる不織布を用いる。親水性の処理は、ポリプロピレンとポリエチレンとの水素の一部または全部をフッ素化し、それをスルホン化したものである。スルホン基はプロトン型とする。保水層203は、その表面に実施例1の水透過膜201を構成する電解質のモノマーを少量添加し、水透過膜201と接着させる。その他の部品、すなわち単セル用セパレータ104、MEA120、ガス拡散層106等は、実施例1と同一仕様とし、同じ手順にて、図1と同様な構成にてPEFCを作製した。本実施例の電池をS2とする。

【0067】

(実施例3)

図5に示すように冷却水流路204を流通する冷却水と保水層が接触する部分である加湿水導入口202を多孔質炭素フィルタ501に替える。多孔質炭素フィルタ501の細孔の平均径は、 $50\mu\text{m}$ であり、空隙率は0.55とする。冷却水はこの多孔質炭素フィルタ501を介して保水層に導入される。これにより、冷却水流路204を流通する冷却水の一部を多孔質炭素フィルタ501によって、保水層203への水供給量を調節できるため、実施例1のような水透過膜201を省略することができる。すなわち、水透過膜201がなくても、多孔質炭素フィルタ501によって保水層の含水量を調節し、保水層から直接、ガスを加湿することができる。

【0068】

本実施例で用いた多孔質炭素フィルタの平均細孔直径は $50\mu\text{m}$ の他、75、100、150、 $200\mu\text{m}$ の4種類について検討し、同様に、ガスを加湿することができることが実験によりわかっている。

【0069】

平均細孔直径 $100\mu\text{m}$ の多孔質炭素フィルタを用いて加湿装置を製作し、加湿装置以外は、実施例 1 と同仕様の部品を用いて、電池スタックを製作する。本実施例の電池を S 3 とする。

【0070】

(比較例)

本比較例は、図 2 より保水層 203 を省き、水透過膜 201 のみからなる加湿装置を用いたものである。水透過膜は、本実施例 1 で用いた水透過膜 201 と同じものを用いる。水を供給させるため、加湿水導入口 202 の部分に直径 0.5 mm の孔を 10 個設置し、冷却水の一部が加湿装置 108 に供給される。加湿装置 108 以外の構成は実施例 1 と同様とし、このように製作した電池を R 1 とする。

【0071】

また、水透過膜 201 として平均細孔径 $0.05\mu\text{m}$ のポリフッ化エチレンを用いた点のみ異なるが、その他の構成は R 1 と同じとした電池を製作する。これを R 2 とする。

【0072】

(実施例 4)

実施例 1, 2, 3 の電池 S 1, S 2, S 3、ならびに比較例 1 の電池 R 1 のそれぞれに、水素濃度 70%, 二酸化炭素濃度 30% の混合ガスを陽極に導入し、陰極ガスとして空気を供給する。このとき、陽極ガスのみ、加湿装置 108 に流通させ、陰極ガスは加湿せずに、単セル 101 に入るようにする。単セル 101 における温度は 70°C とし、冷却水の入口温度は 60°C に設定する。すなわち、加湿装置 108 には初期 60°C の温水が供給される。外気温は 25°C とする。

【0073】

水素および酸素の利用率は、それぞれ 70%, 40% とし、各電流に対して一定とする。ガスの圧力は常圧とする。

【0074】

まず、無負荷の条件にて、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ に発電時相当のガスを流通させ、電

池を通過した後のガスを鏡面式露点計にて加湿量を測定する。供給前のガスは露点 -20°C の乾燥ガスを用いる。この無負荷時の加湿後の陽極ガスは、電池 S 1, S 2, S 3 の加湿装置を用いることによって、露点 $60\sim 65^{\circ}\text{C}$ にすることができ、ほぼ発電セルの温度に近い値が得られている。一方、比較例 1 の電池 R 1 では、露点 $60\sim 65^{\circ}\text{C}$ を確保できるが、陽極ガスの圧損が $50\text{mmH}_2\text{O}$ から 190mmH_2 に増大する。これは、膜の膨潤による陽極ガス流路の閉塞が問題であることがわかっている。比較例 2 の電池 R 2 では膨潤の問題はないが、露点は 25°C と低く、加湿量が非常に小さくなる。

【0075】

(実施例 5)

実施例 4 の後に、実施例 1, 2, 3 にて製作した電池を、実施例 5 の発電試験条件にて、連続発電試験を実施する。電流密度は $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ とする。

【0076】

電池 S 1, S 2, S 3 は、連続発電においても、電圧低下が非常に小さく、 1000 時間経過後の平均電圧低下率は、電池 S 1 にて 9mV 、電池 S 2 にて 12mV 、電池 S 3 にて 13mV である。

【0077】

一方、比較例 1 の電池 R 1 では、陽極ガスの圧損が $50\text{mmH}_2\text{O}$ から $190\text{mmH}_2\text{O}$ に増大したため、 1000 時間経過後の平均電圧低下率は、 120mV と増大する。さらに、比較例 2 では、加湿が不十分であるため、 1000 時間経過後の平均電圧低下率は、 450mV と大きな値となる。

【0078】

(実施例 6)

電池 S 1, S 2, S 3 について、気温を -5°C と 25°C に設定可能な恒温室にて、連続発電試験を実施した。発電条件は、室温 25°C のとき、 14 時間、連続で発電する。発電時の電流、水素利用率、酸素利用率は、それぞれ、 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$, 70% , 40% とする。休止条件は、陽極、陰極ガスを電池内に充填し、ガスの流通を遮断した状態にて、室温を 25°C から -10°C に 2 時間の時間をかけて、電池を冷却する。このとき、電池の発電は停止させ、無負荷の状態とす

る。室温が -5°C に到達した後、その温度を保持させ、6時間放置する。さらに、2時間にて 25°C まで室温を上昇させ、先に述べた発電試験を再開させる。このような、発電、冷却、放置、昇温のサイクルを1日、1回実施し、30日間継続させる。

【0079】

この温度サイクル試験後に、実施例5に記載した条件にて、発電試験を行う。本発明の電池は、温度サイクル試験前後の性能劣化が小さく、 $20\sim 30\text{mV}$ しか低下しない。これに対し、比較例1, 2の場合、電圧低下が $250\sim 310\text{mV}$ と非常に大きくなる。比較例1, 2の電池を解体したところ、加湿装置の膜の一部に裂け目が認められ、加湿装置の余剰水の氷結によって、膜の破断が生じたものと推定される。これに対し、本発明の加湿装置を用いた電池S1, S2, S3を解体しても、加湿装置の膜の破断は認められない。

【0080】

(実施例7)

実施例1で述べた平均細孔直径を有する保水層203が親水性であれば、水透過膜201がなくても、保水層203単独で陽極ガスを加湿することは可能である。すなわち、電池に供給する水の一部、あるいは外部より直接供給する水を保水層203に保持させ、その保水層203を陽極ガスと直接接触させると、陽極ガスの加湿が可能である。

【0081】

この場合、水透過膜201を不要とすることにより加湿構造を簡略化できる点、水透過膜201がないため加湿速度が増大する点、保水層203を任意の形状、配置を採ることができる点などの利点がある。このような保水層203を構成する材料として、ポリ4フッ化エチレン、ポリスチレンあるいはスチレンとブタジエンの共重合体を親水化处理のものからなる多孔質材料が挙げられる。また、保水層203の表面と陽極ガスとの接触面積を変化させることにより加湿量を調節できる。

【0082】

本実施例は、図2において、水透過膜201がない点を除き、実施例1と同じ

構成で電池 S 7 を製作する。この電池に、水素濃度 70 %，二酸化炭素濃度 30 % の混合ガスを陽極ガスとして導入し、陰極ガスには空気を供給する。このとき、陽極ガスのみ、本発明の加湿部を流通させ、陰極ガスは加湿せずに、単セルに入るようにする。セル温度は 70℃とし、冷却水の入口温度は 60℃に設定する。すなわち、図 1 の加湿装置 108 には初期 60℃を温水が供給する。外気温は 25℃とする。

【0083】

水素および酸素の利用率は、それぞれ 70 %，40 %とし、各電流に対して一定とする。ガスの圧力は常圧とする。

【0084】

まず、無負荷の条件にて、 0.5 mA/cm^2 に発電時相当の燃料ガスを流通させ、電池を通過した後の陽極ガスを鏡面式露点計にて加湿量を測定する。供給前の陽極ガスは露点 -20℃の乾燥ガスを用いる。この無負荷時の加湿後の陽極ガスは、本発明の電池 S 1，S 2，S 3 の加湿装置を用いることによって、露点 65 ~ 67℃にすることができ、ほぼ発電セルの温度に近い値が得られる。実施例 1 の電池 S 1 と比較すると、水透過膜の省略により保水層から直接陽極ガスを加湿することができ、陽極ガスの加湿量を増加させることができる。すなわち、同一の加湿量であれば、保水層のサイズを小さくすることができ、燃料電池のコンパクト化に有効であることが明らかである。

【0085】

(実施例 8)

水透過膜 201 を用いた加湿装置を採用した場合には、特に陽極ガスを加湿する際に、水透過膜 201 を拡散して、水側に陽極ガスが漏洩し、加湿水の水透過膜への移動を妨害する問題がある。この問題を解決するため、水透過膜 201 を拡散する陽極ガスを除去する方法を提供する。

【0086】

保水層 203 は多孔質材料であって、水透過膜 201 よりも細孔径が非常に大きいことを利用する。すなわち、保水層 203 の空隙中に金属触媒，金属酸化物触媒を分散させることが容易であることに着目し、保水層 203 中に 3 次的に

水素を酸化する機能を持つ触媒を分散させると以下のような利点が得られる。例えば、触媒を水透過膜 201 に接着させ水透過膜 201 表面に触媒層を設けた場合には、PEFC 100 が起動、停止に伴って、水透過膜 201 が陽極ガスによって湿潤、乾燥のサイクルを受けやすい。このため、水透過膜 201 の膨張・収縮が起こり、触媒層の割れ、剥離等が生じ、次第に触媒層が水素を酸化しにくくなる問題が生じる。これに対し、触媒を分散させた保水層 203 を用いると、保水層 203 自体は、ガスと直接接触しておらず、電池の起動、停止による水の含有量の変動が小さいため、触媒の劣化が起こる恐れはほとんどない。さらに、保水層 203 を構成する多孔質体の触媒の保持は、多孔質体の細孔径が大きいため、触媒の含浸が容易であり、低コストなプロセスで実現可能である。また、従来の水透過膜 201 の表面に触媒層を設けるよりも、水中に溶存する酸素を多く利用することができ、効率的かつ素早く水素を酸化できる等の優れた特長を有する。

【0087】

この場合に、利用可能な触媒は、白金微粒子、炭素粒子の表面に白金を分散させた触媒、酸化チタンなどがあり、水素を酸化させる機能を有する触媒であれば良い。また、これらの触媒を保水層 203 に保持させる方法は、触媒粒子を直接保水層 203 に含浸させる方法と、アルコキシド法等のゾル・ゲル反応を利用した方法、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、過酸化水素等の還元剤を添加する方法によって、保水層 203 中で金属微粒子を生成させる方法等がある。

【0088】

図 2 において黒鉛粉末(平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$) の表面に、めっきにより白金触媒を担持させた粉末をエタノール等のアルコールに懸濁させた液体を保水層に含浸させ、真空乾燥後に保水層ホルダに設置させた。これを用いて、実施例 1 と同様に水透過膜と組み合わせた燃料電池 S8 を製作する。

【0089】

実施例 1 と同一条件にて、陽極ガスの加湿を行うと、露点 $65 \sim 67^{\circ}\text{C}$ にすることができ、本実施例の保水層を用いても加湿に何ら影響がないことがわかっていいる。また、本実施例の保水層を用いることにより、簡便な方法によって、水透

過膜を透過する水素を酸化除去できる機構を設けることができる。発電試験後に、図1に示した燃料電池の陽極ガス配管用コネクタ110、陰極ガス配管用コネクタ112より、水素を窒素ガスで置換し、冷却水配管用コネクタの一方を密閉した後に他方のコネクタより真空排気することにより、触媒を分散させた保水層中に残留する水素をガスクロマトグラフ等によって検出することができる。この実験の結果、保水層中に残留している水素が検出されなかったことから、本実施例の保水層によって水透過膜を透過した水素を酸化させることができる。

【0090】

(実施例9)

図6は、本発明の固体高分子型燃料電池を搭載した発電システムの一例である。

【0091】

陽極に供給する天然ガス（水素含有）601は、ポンプ608によって供給される天然ガスを触媒式の改質器603にて水蒸気改質したものである。水素の含有量としては、30～80%である。改質器603には微量のCOを選択酸化させる機能を有する触媒を具備させることにより、燃料電池612の電圧低下を抑制することができる。また、原料の天然ガスに、改質器603の触媒性能を劣化させる有害物質（イオウ等）が含まれているときは、改質器603に供給する前に除去する不純物除去器613を設置する必要がある。陽極側の排ガスは、陽極ガス排気用配管614を通じて、改質器に未反応の水素を戻す。

【0092】

陰極に供給するガスは空気602を用い、ポンプ609を用いて燃料電池612に供給される。燃料電池612にて反応した後の排ガスは、陰極ガス排気用配管616を通じて、外界に排出される。

【0093】

加湿用の水は蒸留水606をポンプにより燃料電池612に供給する。本実施例では、加湿用水と冷却水は同じ配管より供給され、セパレータや膜-電極接合体等からなる積層体605において前者は加湿部604（図1では108と表記）に送られ、冷却水は図2の冷却水用セパレータ107に供給される。冷却水は電

池内部で加熱され、その温水は熱交換器 6 1 1 にて貯湯槽 6 0 7 の水に熱を伝達させ、循環水用ポンプ 6 1 0 によって強制的に循環させる。

【0 0 9 4】

本実施例の方式の他に、加湿用水は別のポンプによって供給し、冷却水と別の配管によることも可能である。

【0 0 9 5】

本システムの燃料電池を発電させると、直流電力を得ることができ、家庭用に交流電力を取り出すためにインバータ回路を設置することも考えられる。他の用途、例えば電気自動車用電源にも用いることができ、改質器 6 0 3 の代わりに水素ボンベ、水素吸蔵装置などを使用することができ、貯湯槽 6 0 7 を省くことができる。また、貯湯槽 6 0 7 の湯と熱交換する熱交換器 6 1 1 は空冷式冷却器とし、簡便な方法で熱を除去することも可能である。

【0 0 9 6】

【発明の効果】

本発明によれば、燃料ガスの圧力損失を低減し、燃料ガスを好適に加湿できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の加湿装置を具備した P E F C。

【図 2】

本発明の加湿装置の周辺構造を示す実施の一形態。

【図 3】

本発明の保水層ホルダ。

【図 4】

本発明の単セル用セパレータ（陽極面）。

【図 5】

多孔質フィルタを用いた加湿装置の周辺構造を示す実施の一形態。

【図 6】

本発明の燃料電池を用いた発電システムを示す実施の一形態。

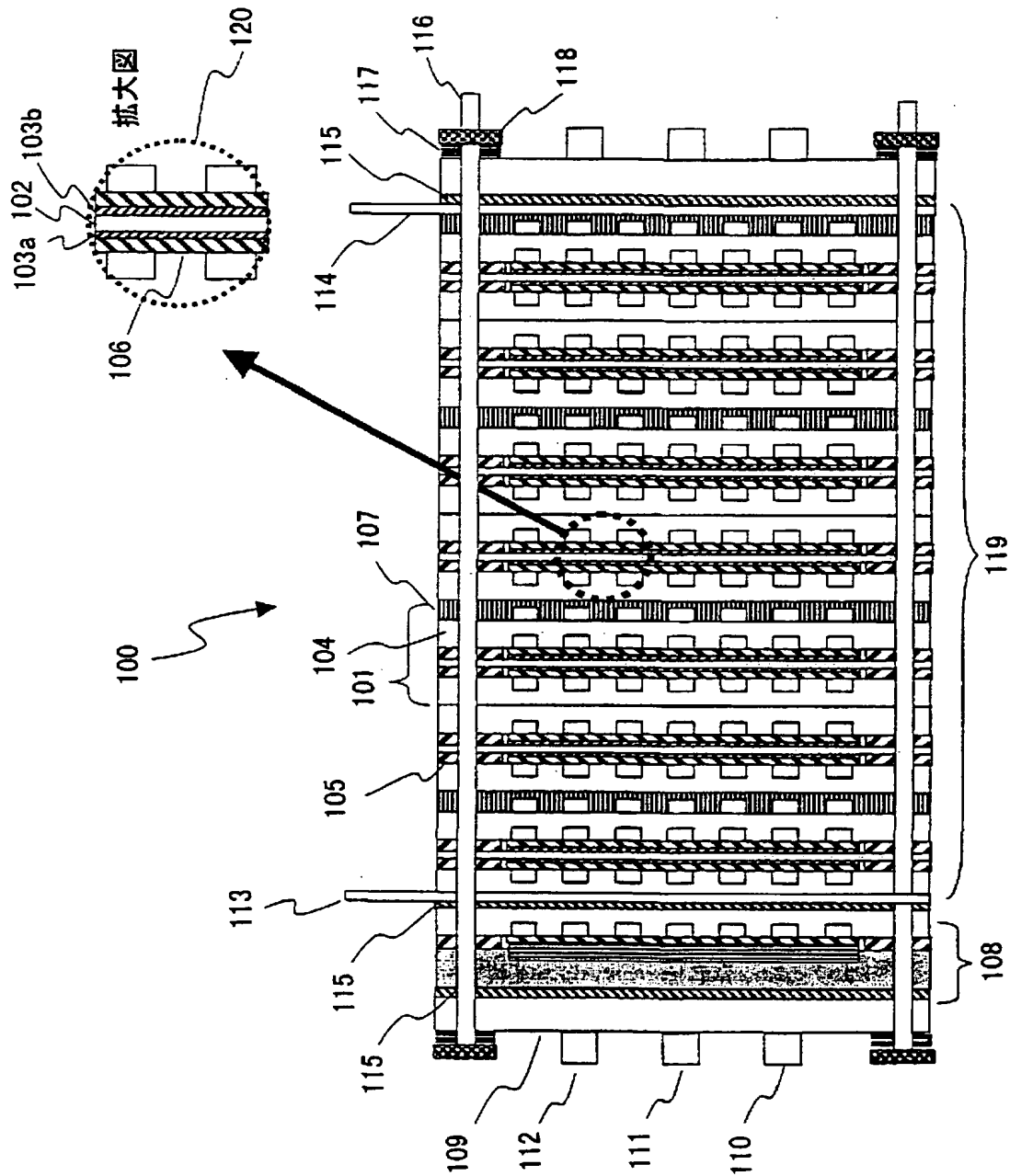
【符号の説明】

100, 612…PEFC、101…単セル、102…PEM、103a…陽極、103b…陰極、104…単セル用セパレータ、105…ガスケット、106…ガス拡散層、107…冷却水用セパレータ、108…加湿装置、109…端板、110…陽極ガス配管用コネクタ、111…冷却水配管用コネクタ、112…陰極ガス配管用コネクタ、113, 114…集電板、115…絶縁板、116…ボルト、117…皿ばね、118…ナット、119…単セル積層体、120…MEA、201…水透過膜、202…加湿水導入口、203…保水層、204, 303, 306…冷却水流路、205, 302, 307…陽極ガス流路、206…保水層ホルダ、207…水供給面、208…水供給面の反対側の面、209…保水層の外縁、210…セル積層部に加湿装置を接続する部材、301…ボルト貫通孔、304, 305…陰極ガス流路、308…水供給面の中央部近傍、401…ガス拡散部、402…ガス流路、403…ガス分配用リブ、501…多孔質炭素フィルタ、600…PEFCシステム、601…天然ガス、602…空気、603…改質器、604…加湿部、605…燃料電池の積層体、606…蒸留水、607…貯湯槽、608…陽極ガス用ポンプ、609…陰極ガス用ポンプ、610…循環水用ポンプ、611…熱交換器、613…不純物除去器、614…陽極ガス排気用配管、615…冷却水用ポンプ、616…陰極ガス排気用配管。

【書類名】 図面

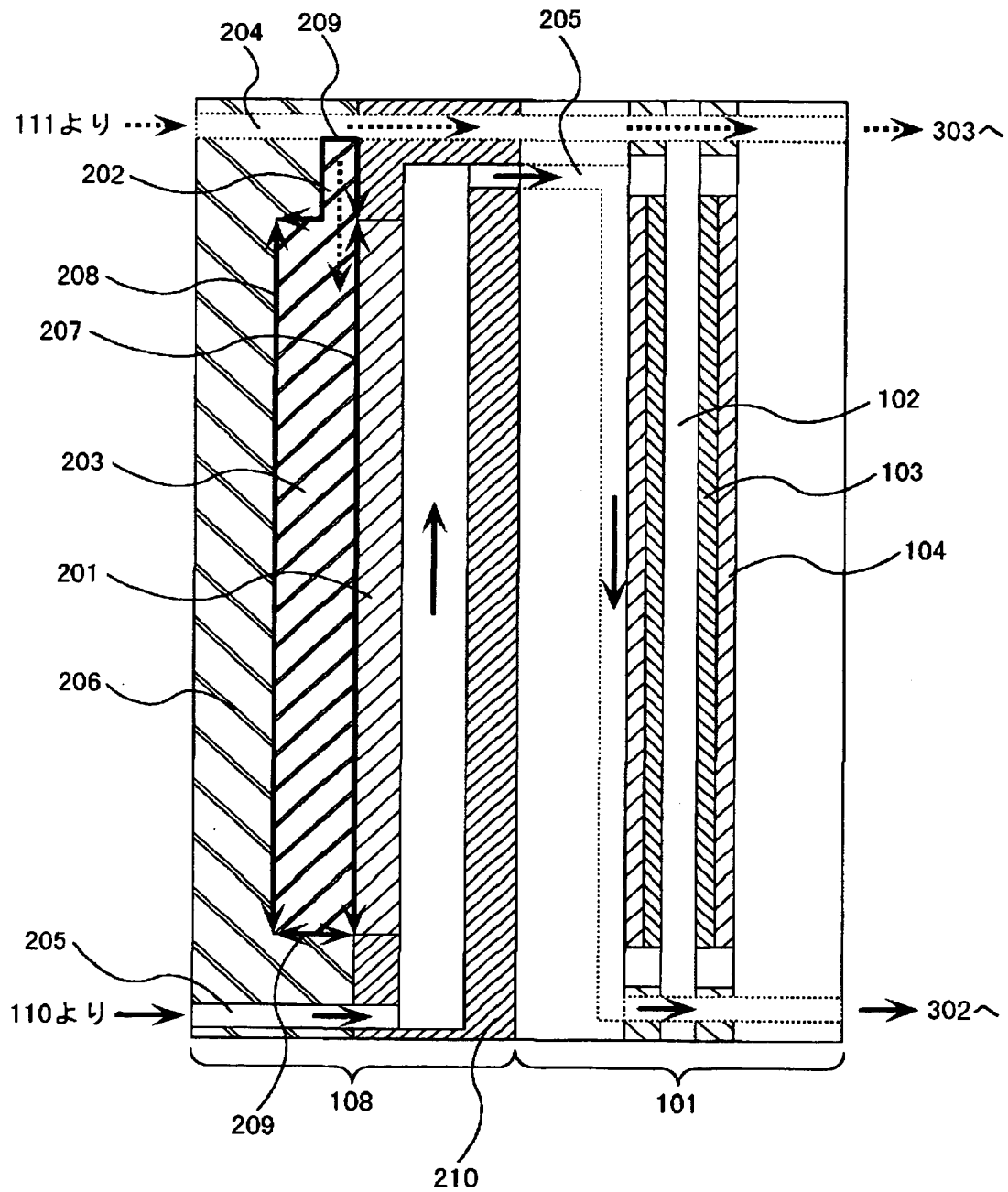
【図 1】

図 1

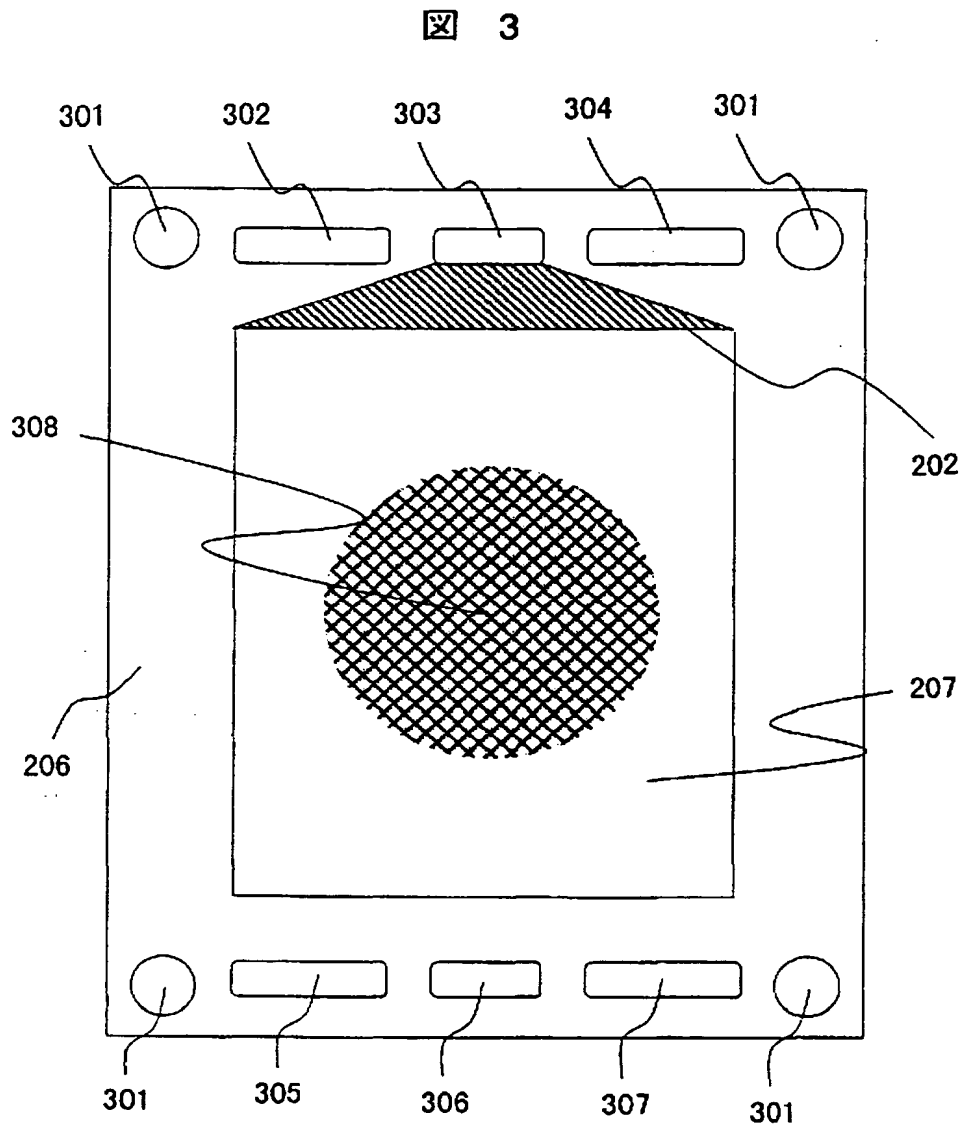


【図 2】

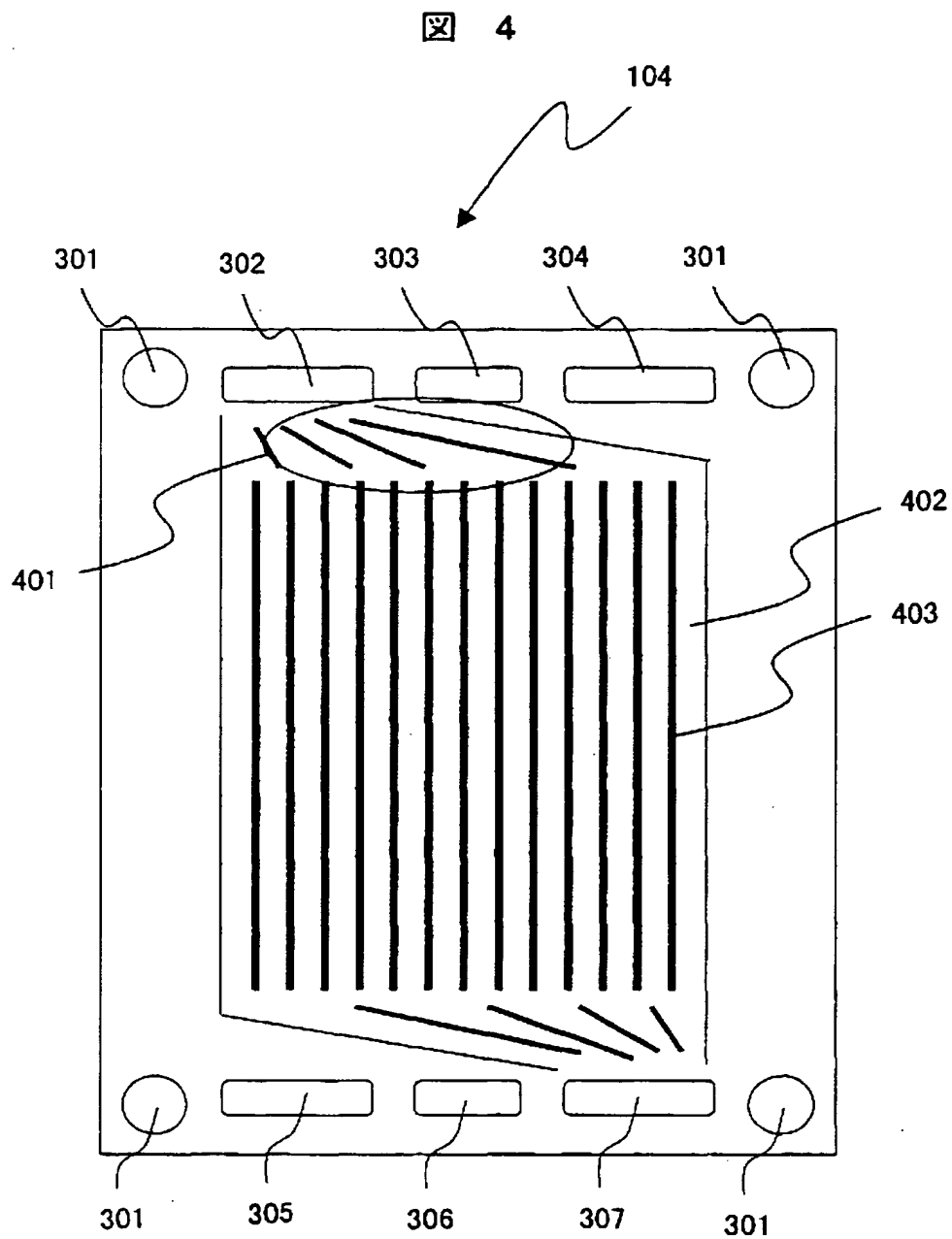
図 2



【図 3】

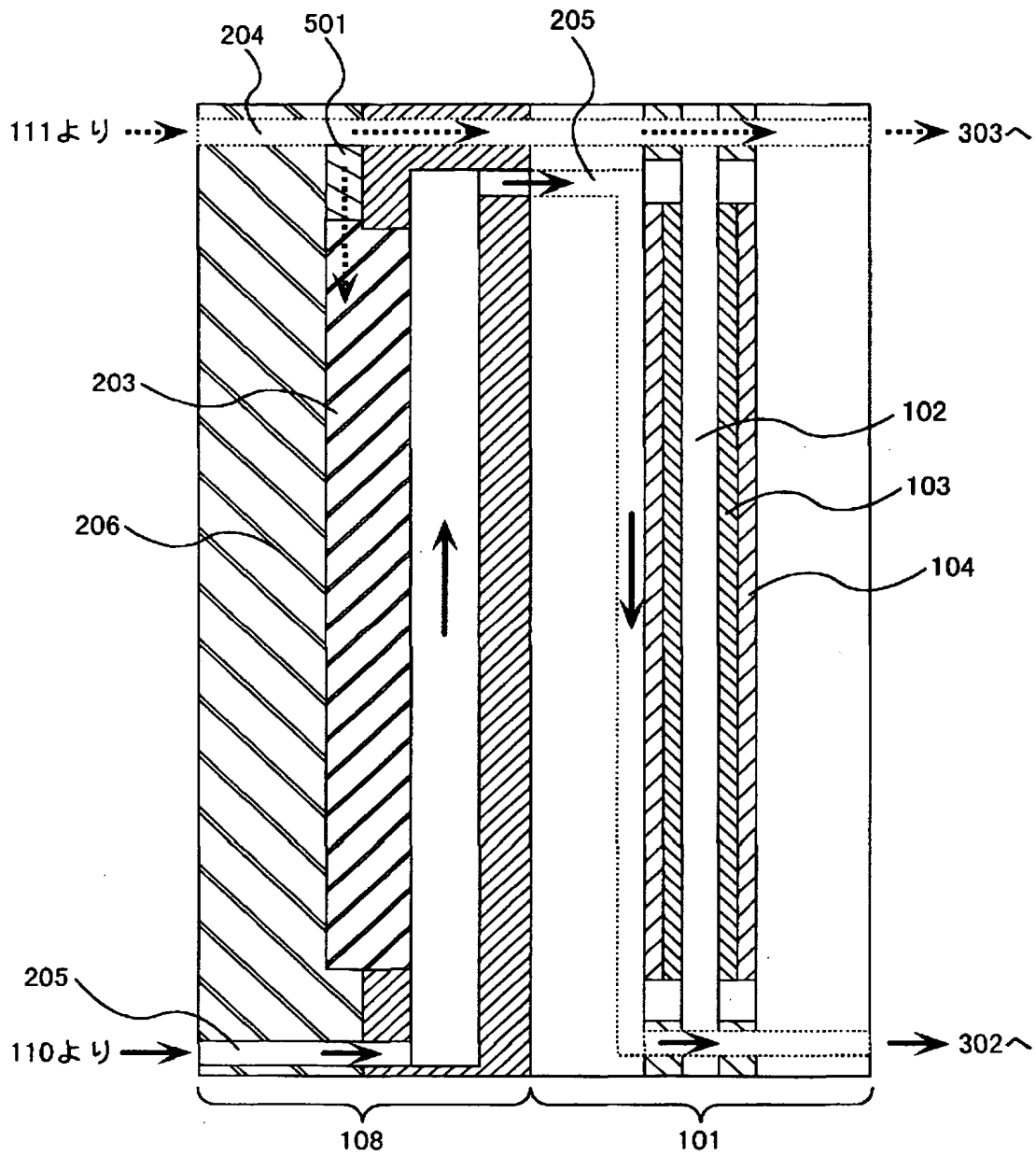


【図 4】



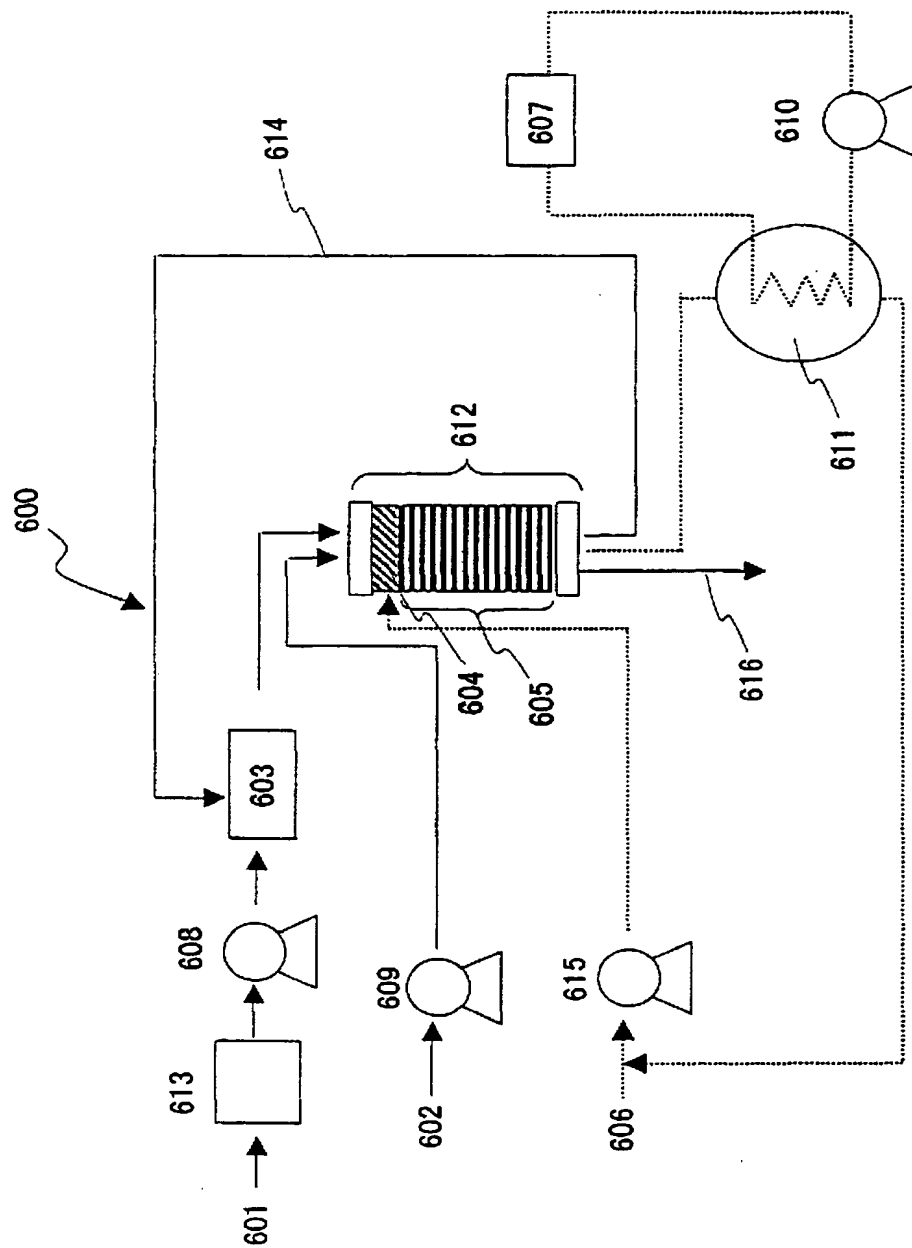
【図 5】

図 5



【図 6】

図 6



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

P E F Cが休止しているときには、余剰の水を保持しないような給水機構を設けることにより、電池が破損しにくい構造をもち、P E F Cが起動しているときには、水透過膜の湿潤による膨張等によって、陽極ガス流路が閉塞され、ガスの加湿が不十分にならないような燃料電池の加湿装置を提供する。

【解決手段】

本発明の一つの実施形態としてのP E F Cは、加湿装置に多孔質体を有し、この多孔質体の水供給面に対向する面の一部及び／又は水供給面の外縁から多孔質体に冷却水が導入され、この冷却水を燃料ガスを加湿する加湿水として水供給面からガス流路側に供給することを特徴とする。

【選択図】 図2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-303699
受付番号	50201567879
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年10月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月18日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 0 3 6 9 9

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 1 0 8]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
新規登録

住 所
氏 名

東京都千代田区神田駿河台 4 丁目 6 番地
株式会社日立製作所